



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Síntesis, caracterización y evaluación de una resina de intercambio catiónico con forma de empaque para una columna de destilación reactiva

Natalia Rocío Montoya Sánchez

**Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Química y Ambiental
Maestría en Ingeniería Química
Bogotá, D.C.
2013**

Síntesis, caracterización y evaluación de una resina de intercambio catiónico con forma de empaque para una columna de destilación reactiva

Natalia Rocío Montoya Sánchez

Trabajo presentado como requisito parcial para optar al título de Magister en Ingeniería Química

Director

Ing. Gerardo Rodríguez Niño

Codirector

Ing. Álvaro Orjuela Londoño

Línea de Investigación: Catálisis y Procesos Catalíticos

Grupo de Investigación: Grupo de Procesos Químicos y Bioquímicos

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería Química y Ambiental

Maestría en Ingeniería Química

Bogotá, D.C.

2013

Nota de Aceptación

Director del Proyecto:

Ing. Gerardo Rodríguez Niño

Codirector del Proyecto:

Ing. Álvaro Orjuela Londoño

Jurado:

Jurado:

Bogotá D.C., Noviembre de 2012

"I have not failed. I have just found 10000 ways that it will not work"

Thomas A. Edison

Agradecimientos

Ser parte de los integrantes del “grupo fusel” constituye una de las experiencias de vida más completas por la que he pasado hasta el momento. No solo tuve la oportunidad de desarrollar mi Tesis de Maestría sino que tuve la oportunidad de involucrarme en otra serie de pequeños proyectos que me han hecho crecer como ingeniera y como persona. Agradezco todos los buenos y no tan buenos momentos vividos durante esta etapa.

Así mismo, quiero expresar mis más sinceros agradecimientos a:

El ingeniero Gerardo Rodríguez Niño, director del proyecto, por confiar en mí y ayudarme a vivir esta etapa, por su apoyo y guía constante, y por todos sus consejos de vida. Su forma de ver y entender el mundo es lo que me intereso en el campo de la investigación.

El ingeniero Álvaro Orjuela y el Profesor de Química Alexander Trujillo por sus valiosos aportes y comentarios durante el desarrollo del trabajo.

Los ingenieros Yurany Jiménez, Yoshinori Casas, Yohana Páez, Jairo Durán y Karen Cañon, por estar ahí para mí en los momentos más difíciles, por escucharme, darme ánimo, apoyarme y colaborar en los momentos oportunos. Sin ustedes definitivamente no hubiera sido lo mismo.

Mis compañeros del grupo de investigación Paola Bastidas, Karen Mejía, Mario Rodríguez, Alejandro Ramos, Edna Molina y especialmente Liceth Melo, por su gran colaboración y buena energía.

El personal de los Laboratorios de Ingeniería Química, Ricardo, Luis Carlos y Jimmy, porque con su labor permiten que proyectos como este puedan llevarse a cabo en los espacios de la Universidad.

Mis Padres, mi hermana y Jose por su apoyo incondicional y su infinita paciencia.

Finalmente, COLCIENCIAS, ECOPETROL S.A. y la Universidad Nacional de Colombia, entidades que financiaron el desarrollo de este trabajo enmarcado dentro de proyecto titulado “Evaluación económica de alternativas para la valorización de aceite de fusel generado en la producción de bioetanol en Colombia”.

Resumen

En los últimos años la industria química ha mostrado un creciente interés por el desarrollo de procesos empleando la tecnología de destilación reactiva. Esta tecnología combina las operaciones de reacción y separación en un único equipo, ofreciendo una serie de ventajas, en comparación con los esquemas convencionales. La interacción entre las operaciones de reacción y separación favorece la implementación y uso de la catálisis heterogénea en las columnas de destilación reactiva, por lo tanto, las estructuras internas que deben satisfacer simultáneamente las necesidades de reacción, destilación y capacidad de flujo, definen los resultados globales de la operación. Para cumplir con estos requerimientos, diferentes clases y configuraciones de los internos han sido desarrolladas. En la mayoría de aplicaciones se prefieren los empaques estructurados catalíticos, en los que las partículas de catalizador se empacan a manera de *sándwich* entre dos laminas de empaque estructurado. En la literatura se reportan estudios enfocados al desarrollo de recubrimientos catalíticos para diferentes empaques, como forma alternativa para aprovechar las ventajas de una estructura catalítica con una forma geométrica útil en el proceso de separación.

En este trabajo se sintetizó una resina de intercambio catiónico con forma de empaque para una columna de destilación reactiva, elaborada en el copolímero estireno-divinilbenceno (S-DVB) sulfonado. Se sintetizaron dos formas geométricas: la primera corresponde a una estructura tipo monolito (cilindro con perforaciones) y la segunda corresponde a un empaque estructurado (lámina corrugada). Así mismo, se presenta el estudio realizado para la síntesis del copolímero S-DVB y su posterior funcionalización mediante un proceso de sulfonación con óleum.

Palabras Claves: Destilación reactiva, Estireno-Divinilbenceno, Internos catalíticos, Resina sulfonada, Esterificación.

Abstract

In the last years chemical industries have shown a special interest in the development of new processes involving reactive distillation technology. In this case, reaction and distillation processes take place in a single, integrated unit. Reagents react at intermediate stages of a column while products are constantly removed; this allows for achieving higher conversion and higher purity of the final product. Combining reaction and separation processes in the same unit favors the use of heterogeneous catalysis. Moreover, the column internals that must satisfy at the same time the needs of chemical reaction, distillation and capacity, determine the global results of the operation. To meet these requirements different types of columns internals have been developed; among them, catalytic structured packing is preferred. In this configuration catalyst particles are sandwiched between two corrugated wire gauze sheets. Some studies focused on the development of catalytic coatings for this type of packing have been published.

In this work an ion exchange resin shaped as a distillation column packing was made. The resin was synthesized from the copolymer styrene-divinylbenzene (S-DVB); then, it was activated through a sulfonation process. Resins shaped as a monolith structure (cylinder with holes) and as a structured packing (corrugated sheet) were developed. The study of the polymerization and sulfonation processes is presented.

Keywords: *Reactive distillation*, styrene-divinylbenzene, catalytic internals, sulfonated resin, esterification.

Contenido

	Pág.
Resumen	VII
Abstract	VIII
Lista de figuras	
Lista de tablas	XIV
INTRODUCCIÓN	1
Capítulo 1. Internos en procesos de destilación reactiva	9
1.1. Introducción	10
1.2. internos para destilación reactiva homogénea	10
1.3. Internos para destilación reactiva heterogénea	13
1.3.1. Inmovilización del catalizador	13
1.3.2. Activación catalítica de los internos convencionales	18
1.4. Desarrollo propuesto en internos para destilación reactiva	24
1.5. Referencias	27
Capítulo 2. Resinas de intercambio	29
2.1. Generalidades	29
2.1.1. Soporte Polimérico	30
2.1.2. Funcionalización del Soporte Polimérico	32
2.2. Síntesis de resinas de intercambio	34
2.3. Monolitos	35
2.3.1. Monolitos basados en precursores orgánicos	37
2.3.2. Síntesis de monolitos orgánicos	37
2.4. Formación de poros	38
2.4.1. Mecanismo general de formación de poros	38
2.4.2. Control de la estructura porosa	39
2.5. Funcionalización	44
2.5.1. Agentes de sulfonación	45
2.5.2. Cinética y mecanismo de reacción	48
2.6. Estudios experimentales	49
2.7. Síntesis propuesta de una resina de intercambio	50
2.8. Referencias	54
Capítulo 3. Desarrollo experimental	57
3.1. Obtención del copolímero basado en estireno – divinilbenceno	

3.1.1.	Polimerización	59
3.1.2.	Materiales y Métodos	63
3.2.	Caracterización del copolímero basado en estireno – divinilbenceno	66
3.2.1.	Determinación de área superficial y distribución de tamaño de poro	66
3.2.2.	Determinación estabilidad mecánica	67
3.2.3.	Morfología	67
3.2.4.	Determinación estabilidad química	68
3.2.5.	Determinación velocidad de hinchamiento	68
3.3.	Resultados y discusión	68
3.3.1.	Obtención de monolitos	68
3.3.2.	Obtención de láminas corrugadas	69
3.3.3.	Área superficial y tamaño de poro	77
3.3.4.	Estabilidad Mecánica	83
3.3.5.	Morfología	87
3.3.6.	Estabilidad Química	90
3.3.7.	Velocidad de hinchamiento	90
3.4.	Obtención de la resina de intercambio	92
3.4.1.	Sulfonación	93
3.4.2.	Materiales y Métodos	94
3.5.	Caracterización y evaluación de la resina de intercambio	96
3.5.1.	Capacidad de intercambio	96
3.5.2.	Reacción de esterificación	97
3.6.	Resultados y discusión	96
3.6.1.	Sulfonación	96
3.6.2.	Lavado	98
3.6.3.	Esterificación	99
3.7.	Referencias	101
4.	Conclusiones y recomendaciones	103

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1. Internos en procesos de separación reactiva	11
Figura 1-2. Contacto en flujo a contracorriente de las fases líquido y vapor en (a) columna de platos, (b) columna empacada	12
Figura 1-3. Tipos de flujo hidrodinámico en platos reactivos y no reactivos	12
Figura 1-4. Internos catalíticos con inmovilización del catalizador en configuración "tea-bag", (a) Canastas esféricas, (b) Contenedor cilíndrico, (c) estructuras de malla y alambre	13
Figura 1-5. Internos catalíticos con inmovilización del catalizador en configuración horizontal (a) Canales, (b) tubos de malla metálica llenos con catalizador	14
Figura 1-6. Internos catalíticos con inmovilización del catalizador en forma de balas catalíticas	14
Figura 1-7. Internos catalíticos con inmovilización del catalizador tipo empaque estructurado	15
Figura 1-8. Plato reactivo con bolsas para catalizador en el camino de flujo del líquido	17
Figura 1-9. Contacto a contracorriente en columnas de platos (a) Bolsas con catalizador en el rebosadero, (b) Bolsas con catalizador cerca a la salida del rebosadero, (c) patrón alterno de catalizador empacado y platos	17
Figura 1-10. Internos catalíticamente activos (a) Anillos Raschig hechos de resina de intercambio, (b) Empaque estructurado recubierto, (c) Monolito soportado	18
Figura 1-11. Anillos Raschig catalíticamente activos (a) Resina seca y sin activar, (b) Resina sulfonada y húmeda	19
Figura 1-12. Película de zeolita ZSM-5 aglomerada y soportada sobre malla de acero inoxidable	21
Figura 1-13. Micrografía SEM de empaques recubiertos con zeolita BEA, (a) Monolito sin recubrimiento, (b) Sección transversal de la pared del monolito recubierto, (c) Empaque estructurado - malla de acero, (d) Empaque estructurado recubierto	23
Figura 2-1. Fotografía óptica de una resina de intercambio (a) tipo gel, (b) de morfología mixta, (c) macroporosa	32
Figura 2-2. Representación proceso de hinchamiento en resinas (a) Microporosas, (b) Macroporosas	34
Figura 2-3. Producción de resinas de intercambio mediante polimerización en suspensión	34
Figura 2-4. Estructura típica de un monolito fabricado por polimerización en un molde no agitado	36

Figura 2-5. Acción del diluyente en la formación de la estructura porosa de resinas poliméricas (a) solución isotrópica de monómero, entrecruzante y porógeno, (b) polimerización, (c) formación de la red de polímero, (d) separación de fase, (e) fase rica en porógeno actúa como fijador de poros, (f) remoción del porógeno para generar poros (área rayada: polímero entrecruzado, área punteada: porógeno)	39
Figura 2-6. Influencia del solvente en la distribución de tamaño de poro para resinas de poli(estireno-co-divinilbenceno)	41
Figura 2-7. Representación esquemática de una resina de intercambio catiónico	45
Figura 2-8. Químicas de formación para diferentes agentes de sulfonación	46
Figura 2-9. Mecanismo de reacción de la sulfonación de benceno con ácido sulfúrico	49
Figura 3-1. Polimerización de estireno y divinilbenceno	58
Figura 3-2. Polimerización en masa para obtención de monolitos	59
Figura 3-3. Empaque estructurado de Sulzer, Mellapak 250Y	66
Figura 3-4. Empaque estructurado Glitsch, Gempak A1	66
Figura 3-5. Copolímeros preparados para la etapa de caracterización. (a) S-DVB/EP (0,25), (b) S-DVB/EP (0,50), (c) S-DVB/EP (0,75), S-DVB/EP (1,0). Condiciones: Diluyente = Éter de Petróleo, T = 60°C, t = 42 h, Iniciador = BPO (1%)	69
Figura 3-6. Molde para polimerización fabricado en acero inoxidable (a) Lámina corrugada (macho), (b) Lámina corrugada (hembra), (c) Vista frontal molde, (d) Vista superior molde	71
Figura 3-7. Molde para polimerización fabricado en poliamida (a) Vista de frente, (b) Vista superior, (c) Tapa y Base	73
Figura 3-8. Molde fabricado en teflón (a) Lámina corrugada (Macho), (b) Lámina corrugada (macho), (c) Tapa, embudo para llenado y marco/empaque, (d) Molde vista frontal	76
Figura 3-9. Copolímero S-DVB en forma de lámina corrugada	98
Figura 3-10. Área superficial BET para los diferentes copolímeros basados en el sistema S-DVB	78
Figura 3-11. Resultados de la prueba de compresión (Esfuerzo vs. Deformación) para el sistema S-DVB y n-heptano	83
Figura 3-12. Resultados de la prueba de compresión (Esfuerzo vs. Deformación) para el sistema S-DVB y 2-etilhexanol	84
Figura 3-13. Resultados de la prueba de compresión (Esfuerzo vs. Deformación) para el sistema S-DVB y éter de petróleo	84
Figura 3-14. Resumen resultados pruebas de compresión (Esfuerzo vs. Deformación) para los diferentes copolímeros basados en S-DVB	86
Figura 3-15. Micrografías SEM para el copolímero S-DVB sintetizado con n-Heptano. Magnificación SEM-5000x. (a) Copolímero S-DVB/Hep (0,25/1), (b) Copolímero S-DVB/Hep (0,5/1), (c) Copolímero S-DVB/Hep (0,75/1), (d) Copolímero H4 S-DVB/Hep (0,1/1).	88
Figura 3-16. Micrografías SEM para el copolímero S-DVB sintetizado con éter de petróleo. Magnificación SEM-5000x. (a) Copolímero S-DVB/EP (0,25/1), (b) Copolímero S-DVB/EP (0,5/1), (c) Copolímero S-DVB/EP (0,75/1), (d) Copolímero S-DVB/EP (1/1).	89
Figura 3-17. Micrografías SEM para el copolímero S-DVB sintetizado con 2-etilhexanol. Magnificación SEM-5000x. (a) Copolímero S-DVB/EH (0,25/1), (b) Copolímero S-DVB/EH (0,5/1), (c) Copolímero S-DVB/EH (0,75/1), (d) Copolímero	90

S-DVB/EH (1/1)

Figura 3-18. Velocidad de hinchamiento en el tiempo del copolímero S-DVB/Hep (0,75) a T=20°C	91
Figura 3-19. Producción de una resina de intercambio catiónico basada en el copolímero estireno-divinilbenceno (S-DVB)	92
Figura 3-20. Esquema del montaje experimental para el proceso de sulfonación	95
Figura 3-21. Montaje experimental para la determinación del desempeño catalítico de la resina de intercambio obtenida en la producción de acetato de isoamilo	96
Figura 3-22. Resina de intercambio sulfonada (a) Material antes y después de sulfonar, (b) Perfil radial desarrollado durante la reacción, (c) Monolito sulfonado	97
Figura 3-23. Resina de intercambio catiónico n_un	99
Figura 3-24. Conversión en el tiempo en ensayos de esterificación para producción de acetato de isoamilo	100

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1-1. Desarrollos en el área de estructuras catalíticamente activas	25
Tabla 2-1. Procesos industriales con catálisis ácida por resinas de intercambio	33
Tabla 2-2. Clasificación de los Monolitos Orgánicos	37
Tabla 2-3. Diluyentes utilizados en la síntesis de copolímeros de estireno (S-DVB)	43
Tabla 2-4. Comparación entre propiedades de agentes de sulfonación	47
Tabla 2-5. Condiciones de síntesis para el copolímero S-DVB reportadas en la literatura	51
Tabla 2-6. Condiciones para la sulfonación de copolímeros basados en S-DVB reportadas en la literatura	53
Tabla 3-1. Condiciones de reacción para la obtención de la matriz polimérica	61
Tabla 3-2. Experimentos propuestos para la obtención de copolímeros basados en S-DVB	62
Tabla 3-3. Configuración de los moldes utilizados para la síntesis del copolímero en forma de láminas corrugadas	66
Tabla 3-4. Área superficial y Tamaño de poro	79
Tabla 3-5. Parámetros de solubilidad de Hildebrand	82
Tabla 3-6. Resultados del proceso de sulfonación	98
Tabla 3-7. Comparación de características de la resina producida y productos comerciales	98

Introducción

La intensificación de procesos es un concepto que hace referencia a aquellas tecnologías que buscan reemplazar equipos costosos, de gran tamaño e intensivos energéticamente por equipos más compactos, más eficientes y de menor costo. Combinar e integrar múltiples operaciones en un solo equipo constituye una forma de intensificar un proceso [1] en donde el objetivo final es mejorar el desempeño global de una operación a partir de la combinación de diferentes procesos [2]. En el caso de la destilación reactiva, las operaciones de reacción y separación se llevan a cabo en un mismo equipo (reactor multifuncional) modificando el esquema convencional en el cual la reacción es seguida por la separación [3]. Desde el punto de vista de la intensificación de procesos, este enfoque es interesante tanto técnica como económicamente; más aún, en las últimas tres décadas compañías importantes a nivel mundial han adoptado esta filosofía con gran éxito comercial [2].

En los últimos años, el interés y la investigación en destilación reactiva, por parte de la academia y la industria, se ha incrementado considerablemente [4], [5], [6]. Esta tecnología ofrece importantes ventajas en comparación con los procesos tradicionales, especialmente para el caso de reacciones limitadas por el equilibrio químico. La remoción continua e *in situ* de los productos de reacción desplaza el equilibrio hacia los mismos incrementando la conversión [7]. Además, la rápida remoción de los reactivos o productos de la zona reactiva permite disminuir las reacciones colaterales [8]. Otras ventajas importantes se relacionan con la reducción de los requerimientos energéticos y el costo asociado a los mismos, la disminución en los costos de capital y de operación, el incremento en el rendimiento y la selectividad y la reducción del impacto ambiental [9], [10], [11].

Por otro lado, a pesar de las diferentes ventajas ofrecidas por la destilación reactiva, existe una importante restricción que limita la implementación del proceso y es la estrecha ventana de operación [12]. El uso de esta tecnología es posible sí la

temperatura de reacción se encuentra dentro del intervalo de temperatura del equilibrio liquido-vapor del sistema de trabajo. En algunos casos cambiar la presión de operación permite modificar la ventana de operación [8].

Es importante mencionar que para implementar la tecnología de destilación reactiva, es de vital importancia tener en cuenta algunos problemas prácticos como son: tipo de catalizador y disposición del mismo en la columna, contacto eficiente de la fase líquida con las partículas catalíticas, adecuado contacto de las fases vapor y líquido en la zona reactiva, baja caída de presión a través de la sección reactiva, suficiente retención de líquido en la zona reactiva y fácil instalación y remoción del equipo y catalizador [5].

El catalizador empleado en un proceso de destilación reactiva puede ser homogéneo o heterogéneo. Sin embargo, la catálisis heterogénea se prefiere en muchas ocasiones debido a que permite seleccionar libremente el tamaño y posición de la zona reactiva en una columna; así mismo, se evita la separación y reciclo del catalizador a la operación [7], [9]. Las columnas de platos se recomiendan en los procesos de destilación reactiva homogénea debido a que el *hold-up* de líquido puede ajustarse para alcanzar los tiempos de residencia requeridos para la reacción [8]. En el caso de la destilación reactiva heterogénea, no se recomienda utilizar partículas pequeñas de catalizador directamente como empaque debido a que se pueden presentar problemas de fluidización o de compactación, con el consecuente incremento en la caída de presión [13]. Para solucionar estos inconvenientes, normalmente se utilizan dos tipos básicos de internos: empaques y platos. En las columnas empacadas el catalizador es comúnmente inmovilizado en estructuras conformadas por malla metálica (*wire gauze*) de diferente geometría (cilindros, esferas, bolsillos rectangulares, entre otras). En las columnas de platos el catalizador se coloca directamente sobre el plato o en el rebosadero [7].

Para la destilación reactiva catalizada heterogéneamente el diseño y selección adecuada de los internos supone un reto considerable debido a que tales internos deben satisfacer, al mismo tiempo, la necesidad de reacción química, destilación y capacidad de flujo [14]. Con el fin de satisfacer estos requerimientos se han propuesto diferentes alternativas en términos de internos catalíticos, dentro de las cuales el uso de empaques estructurados reactivos es la más promisorio [11]. En general, los empaques estructurados utilizados industrialmente tienen un diseño similar, el cual consiste esencialmente de mallas

metálicas tipo gasa o láminas metálicas corrugadas, cuyo diseño provee superficies inclinadas para el flujo de líquido y canales inclinados para el flujo de gas o vapor [15]. Los empaques estructurados tienen como ventaja, sobre los empaques aleatorios, que generan bajas caídas de presión con altas eficiencias en la transferencia de masa [10], [16]. En el caso de empaques estructurados reactivos, el catalizador se empaqueta en forma de “sandwich” entre láminas metálicas corrugadas o se coloca dentro de bolsillos metálicos de forma intercalada a dichas láminas. Los empaques estructurados reactivos más conocidos son los tipo bala patentados por *Chemical Research and Licensing*, el KATAPAK®-S de Sulzer, el MULTIPAK® de Montz y el Katamax de Koch [11].

En todas estas estructuras se alternan, en un patrón definido, el área de contacto para la separación y el área de reacción para la reacción química. Lo anterior implica que una molécula de reactivo alimentada a la sección empacada debe transportarse hasta la bolsa metálica que contiene el catalizador, debe ingresar en la misma y difundirse desde el seno del fluido hasta la superficie de la partícula catalítica (difusión externa), después debe difundirse hasta el sitio activo para llevar a cabo la reacción (difusión interna). Posteriormente, el producto obtenido debe recorrer el mismo camino para transportarse hacia el exterior. Durante este proceso de transferencia de masa, la geometría de la bolsa que contiene el catalizador no ofrece una adecuada superficie de contacto para el líquido y el gas que se encuentran dentro de la sección, y por lo tanto, no permite realizar una buena separación. Además, es importante mencionar que las partículas de catalizador se encuentran superpuestas unas con otras, de tal forma que no toda el área superficial de las mismas es expuesta para llevar a cabo la reacción química y parte de la superficie catalítica se desperdicia.

En el campo de los internos catalíticos para destilación reactiva, además de la inmovilización de los catalizadores comerciales, existe un importante trabajo de investigación en la activación catalítica de los internos convencionales. En este caso el catalizador puede estar soportado o puede ser una estructura sólida. Por ejemplo, diferentes soportes pueden ser recubiertos con algún tipo de catalizador, como es el caso de los anillos GPP y del empaque estructurado KATAMAX-M®. Así mismo, es posible desarrollar estructuras sin ningún tipo de soporte, como es el caso de los anillos-BP producidos por polimerización en un espacio anular y los monolitos producidos por extrusión del material catalítico [17].

Como ha sido mencionado anteriormente, el empaque utilizado en una columna de destilación reactiva juega un papel importante en el desempeño global de la operación, razón por la cual la investigación en este campo es activa y se encuentra abierta a la propuesta de nuevas configuraciones. El presente trabajo busca realizar un aporte en el área de internos catalíticos al sintetizar una estructura totalmente reactiva elaborada en el copolímero estireno-divinilbenceno sulfonado, o en otras palabras, se propone sintetizar una resina de intercambio catiónico en forma de empaque estructurado en la cual todas las superficies en contacto con los fluidos sean reactivas. En la Figura 1 se presenta una descripción esquemática del empaque propuesto.

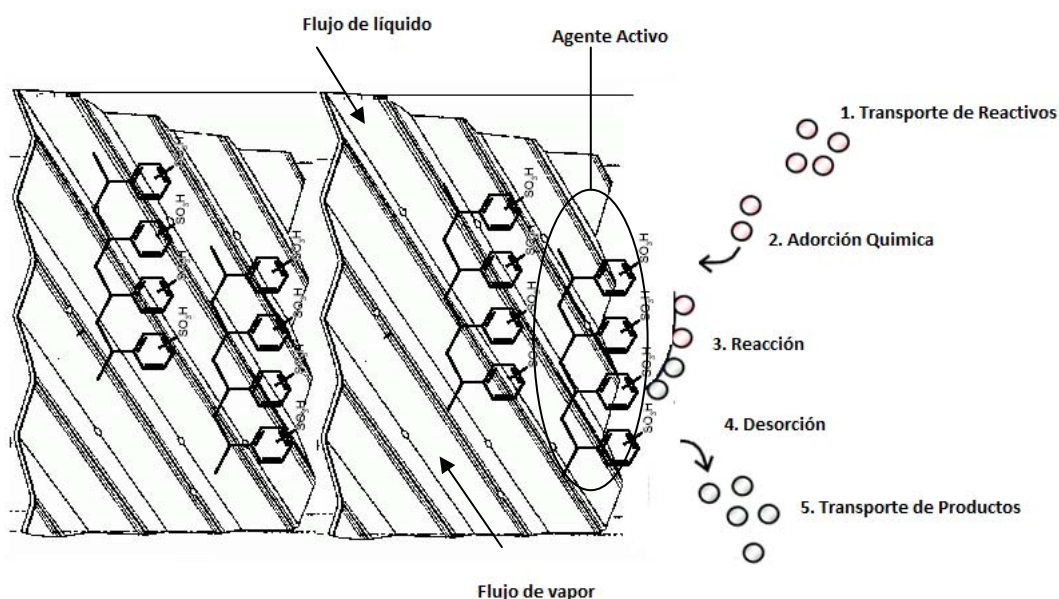


Figura 1. Descripción Esquemática Empaque Reactivo

En este arreglo se conserva la geometría de un empaque estructurado convencional razón por la cual ofrecería características apropiadas para llevar a cabo un proceso de separación, además, el material de empaque en sí es reactivo de tal forma que los grupos funcionales responsables de la actividad catalítica (grupos $-\text{HSO}_3$) estarían expuestos en la superficie facilitando el contacto con los reactivos para llevar a cabo el proceso de reacción química. A pesar de las ventajas que podría ofrecer este nuevo interno, es necesario considerar dos dificultades: cómo garantizar que el polímero tome la forma geométrica deseada y sea resistente mecánicamente.

Para abordar el desarrollo de la idea propuesta, en el primer capítulo se presenta una descripción detallada de los diferentes internos existentes y utilizados en los procesos de

destilación reactiva y más específicamente se presenta una recopilación de los estudios reportados en relación con los internos activos catalíticamente. Más adelante, en el segundo capítulo se presenta una revisión bibliográfica de los principales aspectos relacionados con la producción de resinas de intercambio catiónico, se explica brevemente el proceso de síntesis del soporte polimérico y los fundamentos para el control de la estructura porosa, así mismo, se presenta una descripción del proceso de sulfonación utilizado para la activación del soporte polimérico y se hace una recopilación de las condiciones de reacción reportadas para estas etapas. En el tercer capítulo se presenta el proceso experimental y los resultados obtenidos en cuanto a la síntesis, caracterización y evaluación de las resina de intercambio con forma de empaque estructurado. En el cuarto capítulo se presenta la caracterización hidrodinámica del empaque producido. Finalmente, el trabajo se enriquece con las conclusiones y recomendaciones para continuar la investigación en este campo.

Referencias

1. Behrens, M.O., Z. Jansens, P. J., *Combining Reaction with Distillation: Hydrodynamic and Mass Transfer Performance of Modular Catalytic Structured Packings*. Chemical Engineering Research and Design, 2006. **84**(5): p. 381-389.
2. Sivakumar, S.V. (2004) *Innovations for Process Intensification in the Process Industry*.
3. Hoffmann, A., C. Noeres, and A. Górak, *Scale-up of reactive distillation columns with catalytic packings*. Chemical Engineering and Processing, 2004. **43**(3): p. 383-395.
4. Kolodziej, A., et al., *Determination of catalytic packing characteristics for reactive distillation*. Catalysis Today, 2001. **69**(1-4): p. 75-85.
5. Han, M., et al., *Characteristics of the reactive distillation column with a novel internal*. Chemical Engineering Science, 2002. **57**(9): p. 1551-1555.
6. Ellenberger, J. and R. Krishna, *Counter-current operation of structured catalytically packed distillation columns: pressure drop, holdup and mixing*. Chemical Engineering Science, 1999. **54**(10): p. 1339-1345.
7. von Harbou, E., et al., *Study of heterogeneously catalysed reactive distillation using the D+R tray--A novel type of laboratory equipment*. Chemical Engineering Research and Design, 2009. **32**(9): p. 1313–1317.
8. Tuchlenski, A., et al., *Reactive distillation: industrial applications, process design & scale-up*. Chemical Engineering Science, 2001. **56**(2): p. 387-394.
9. Moritz, P. and H. Hasse, *Fluid dynamics in reactive distillation packing Katapak®-S*. Chemical Engineering Science, 1999. **54**(10): p. 1367-1374.
10. Ratheesh, S. and A. Kannan, *Holdup and pressure drop studies in structured packings with catalysts*. Chemical Engineering Journal, 2004. **104**(1-3): p. 45-54.
11. Kolodziej, A., et al., *Dynamic tracer study of column packings for catalytic distillation*. Chemical Engineering and Processing, 2005. **44**(6): p. 661-670.
12. Behrens, M., *Hydrodynamics and Mass Transfer of Modular Catalytic Structured Packing*. 2006, Technische Universiteit Delft.
13. Harmsen, G.J., *Reactive distillation: The front-runner of industrial process intensification: A full review of commercial applications, research, scale-up, design and operation*. Chemical Engineering and Processing, 2007. **46**(9): p. 774-780.
14. Brunazzi, E.V., Aurora , *EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF REACTIVE DISTILLATION PACKING KATAPAKw - SP 11: HYDRODYNAMIC ASPECTS AND SIZE EFFECTS*, in *Industrial & Chemical Engineering*. 2006, SYMPOSIUM SERIES NO. 152.

15. Wen, X., et al., *Development of a Novel Vertical-Sheet Structured Packing*. Chemical Engineering Research and Design, 2005. **83**(5): p. 515-526.
16. Miller, C. and G. Kaibel, *Packings for fixed bed reactors and reactive distillation*. Chemical Engineering Science, 2004. **59**(22-23): p. 5373-5379.
17. Noeres, C., E.Y. Kenig, and A. Górak, *Modelling of reactive separation processes: reactive absorption and reactive distillation*. Chemical Engineering and Processing, 2003. **42**(3): p. 157-178.

1. Internos en procesos de destilación reactiva

La mayoría de los procesos químicos involucran dos operaciones principales: reacción y separación, además, en aquellas reacciones controladas por el equilibrio químico la práctica más común es utilizar grandes excesos de uno de los reactivos con el fin de alcanzar altas conversiones, no obstante, esta práctica implica un gran consumo energético y de materiales en cada etapa. Con el fin de solucionar estos inconvenientes han surgido tecnologías híbridas como la destilación reactiva, en la cual la reacción y la separación toman lugar en una misma unidad o equipo, de esta forma mientras los reactivos reaccionan, los productos se remueven mediante destilación llevando la reacción hacia los productos. Uno de los principales retos que enfrenta la destilación reactiva y que surge al combinar la catálisis heterogénea con la destilación es el desarrollo de nuevos métodos y la producción de nuevos dispositivos para la carga del catalizador al interior de una columna. En este capítulo se presenta una recopilación de los tipos y características de los principales internos utilizados en columnas de destilación reactiva para el contacto de las fases líquida y vapor con el catalizador. Así mismo, se ilustra al lector sobre los intentos realizados en el pasado en relación con el desarrollo de internos catalíticamente activos, tema central en el presente trabajo.

1.1 Introducción

La gran mayoría de la literatura publicada en el área de separación reactiva se ha concentrado en aspectos como el diseño conceptual por medio de mapas de curvas residuales, el desarrollo de modelos de etapa de equilibrio y no-equilibrio en estado estable y dinámico, y la propuesta de esquemas de control. Sin embargo, es poca la atención que se ha puesto en aspectos relacionados con el *hardware* requerido en la operación y por lo tanto, existe poca información en la literatura abierta sobre el comportamiento hidrodinámico y de transferencia de masa de los internos disponibles comercialmente [1].

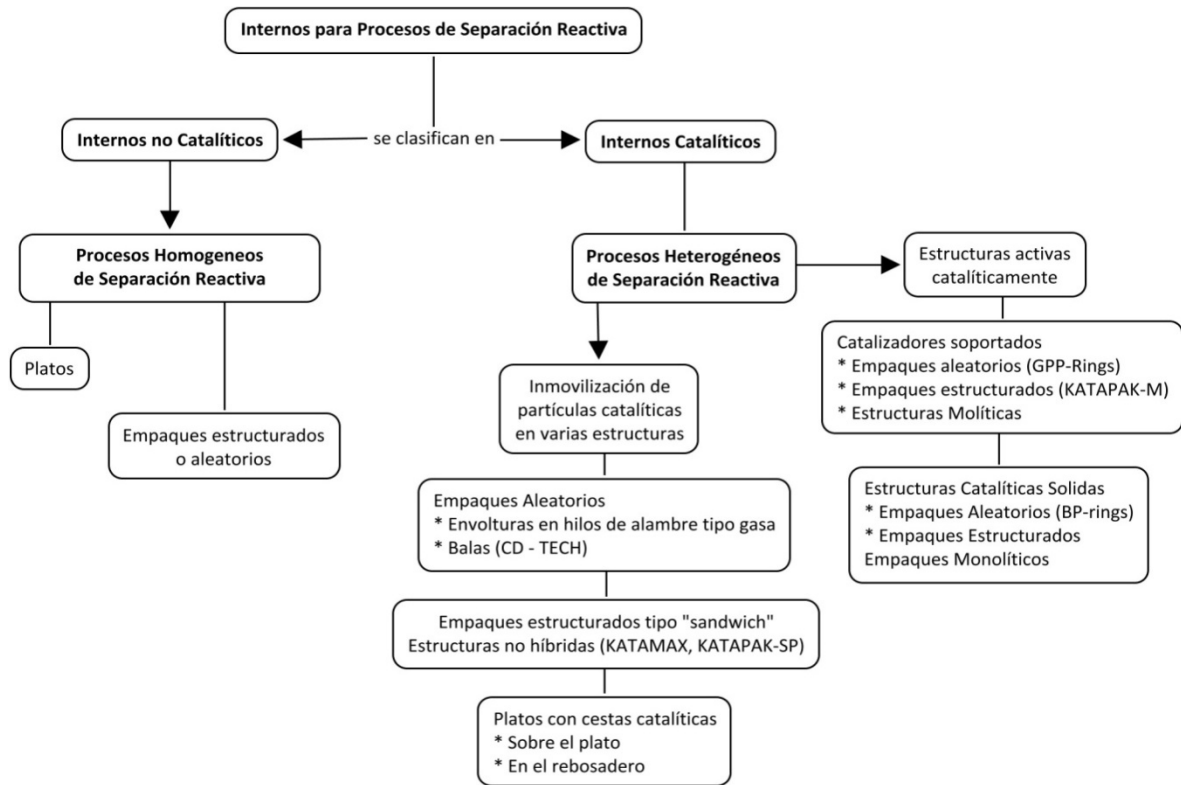
Por otro lado, el diseño de los internos utilizados en procesos de separación reactiva es una actividad mucho más exigente en comparación con el diseño de estos dispositivos en procesos convencionales no reactivos [2]. La factibilidad y eficiencia obtenida en una operación de destilación reactiva depende fuertemente de las características propias de los internos seleccionados (tiempo de residencia y acumulación de la fase líquida, eficiencia de separación y caída de presión). En el caso de la destilación reactiva homogénea, aunque los internos utilizados sean los mismos que en la operación convencional, frecuentemente se hace necesario realizar modificaciones para satisfacer los requerimientos en términos de reacción.

En el caso de la destilación reactiva heterogénea, al requerir el uso de un catalizador sólido, es necesario desarrollar estructuras internas bifuncionales, que combinen las funciones catalíticas y de separación. Tales estructuras se conocen como internos catalíticos [3] y su diseño se basa principalmente en dos conceptos: inmovilización de los catalizadores comerciales y activación catalítica de los internos convencionales (Ver Figura 1-1).

1.2 Internos para destilación reactiva homogénea

En procesos de destilación reactiva homogéneos el contacto a contracorriente entre las fases líquido y vapor al interior de la columna se lleva a cabo mediante el uso de platos o empaque aleatorio o estructurado (Ver Figura 1-2). En general, los platos son el

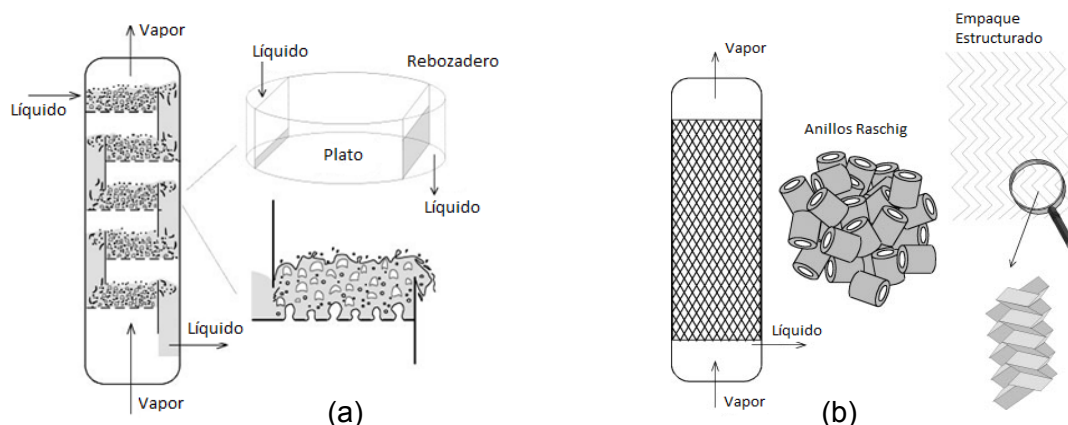
dispositivo de contacto preferido porque maximizan la retención de líquido de la columna, situación que se refleja en un incremento de la productividad en la operación [4].



Adaptada de Noeres et al (2003).

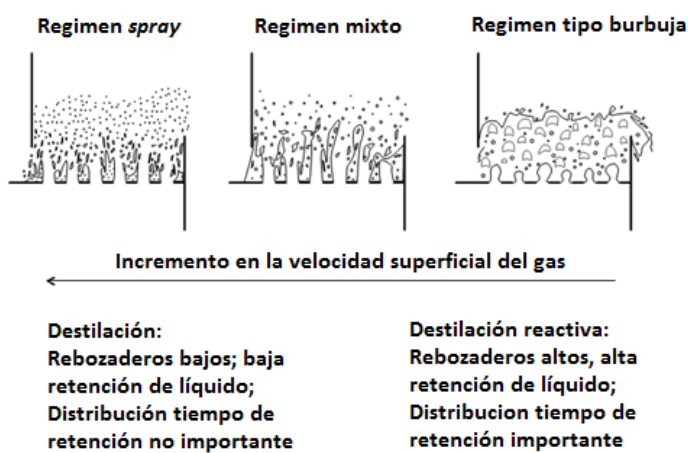
Figura 1-1. Internos en procesos de separación reactiva

Una columna de platos puede ser operada en diferentes regímenes de flujo, sin embargo, en operación convencional se prefiere mantener una alta velocidad superficial del gas, de tal forma que se opera con flujos tipo *spray* o tipo mixto (Ver Figura 1-3); en estos casos el comportamiento hidrodinámico desarrollado ayuda a incrementar el rendimiento de la columna, así como el área interfacial entre la fase líquida y la de vapor. Por otra parte, en una operación de destilación reactiva los requerimientos son un poco diferentes y se debe tener en cuenta que la reacción toma lugar en la fase líquida, por lo tanto es necesario incrementar la retención de líquido y el tiempo de residencia del mismo en el plato; para esto existen diferentes alternativas, por ejemplo, al manejar bajas velocidades superficiales del gas se logra un patrón de flujo tipo burbuja más conveniente para la operación, así mismo el uso de rebosaderos más altos o platos de caperuza asegura una mayor retención de líquido [1].



Tomada de Baur (2000)

Figura 1-2. Contacto en flujo a contracorriente de las fases líquido y vapor en (a) columna de platos, (b) columna empacada.



Tomada de Sundmacher y Kiel (2002)

Figura 1-3. Tipos de flujo hidrodinámico en platos reactivos y no reactivos

Por otro lado, a pesar de que la hidrodinámica de las columnas de platos ha sido ampliamente estudiada y documentada, la información disponible normalmente es insuficiente para el diseño de platos en destilación reactiva. Esto se debe al hecho de que la distribución de tiempos de retención (RTD) normalmente no se considera información importante en la destilación convencional, no obstante, resulta de vital importancia en el caso reactivo [1]. En el proceso de Eastman para la producción de acetato de metilo se utilizan platos especialmente diseñados que permiten asegurar una alta retención de líquido en la columna [2].

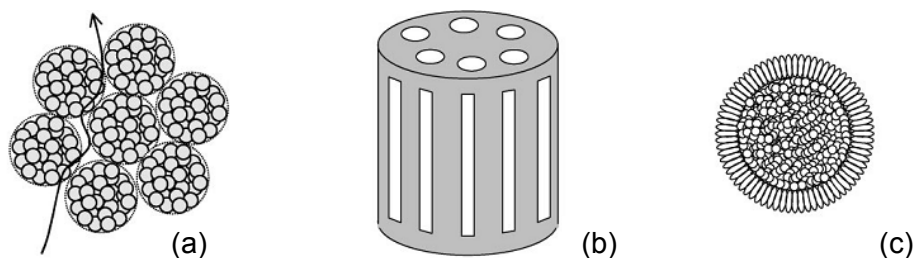
1.3 Internos para destilación reactiva heterogénea

1.3.1 Inmovilización del catalizador

1.3.1.1 Columnas empacadas

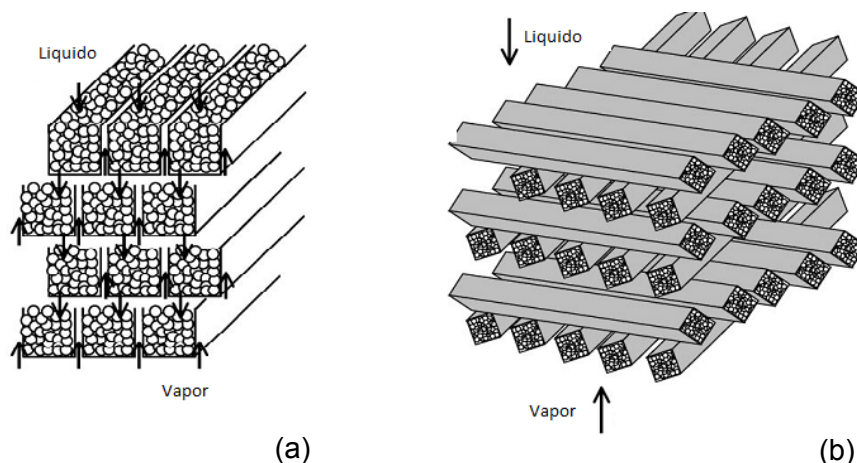
En el proceso de destilación reactiva catalizado heterogéneamente, el diseño de los internos plantea una serie de retos considerables. En relación con el catalizador, es necesario tener en cuenta que debe ser posible variar la cantidad cargada y que la resistencia (abrasión) del mismo es limitada. Además, el tamaño de partícula de catalizador utilizado normalmente se encuentra entre 1-3 mm, puesto que tamaños superiores llevan a problemas de difusión intrapartícula y disminuyen el área superficial disponible por unidad de volumen, mientras que partículas inferiores a 1mm de diámetro no pueden ser empleadas directamente como material de empaque por el incremento elevado en la caída de presión de la columna [5]. Por otro lado, es importante garantizar un flujo de líquido uniforme a través del lecho catalítico que permita evitar la aparición de zonas estancadas o el *by-pass* de líquido; así mismo, debe existir la posibilidad de variar las cargas de vapor/gas y líquido en un intervalo suficientemente amplio sin que se presenten problemas de inundación.

Una de las formas de inmovilizar el catalizador y sobrellevar los problemas de fluidización, al poner en contacto a contracorriente la fase líquida y vapor, es utilizar estructuras de hilo o malla metálica similares a una gasa o bolsa metálica [2, 6]. Una gran cantidad de formas geométricas en las que el catalizador puede ser inmovilizado han sido patentadas en el pasado, y algunas de las formas más básicas se presentan a continuación. En la Figura 1-4 y Figura 1-5 se observan algunas estructuras correspondientes a empaque aleatorio.



Tomada de Taylor y Krishna (2000)

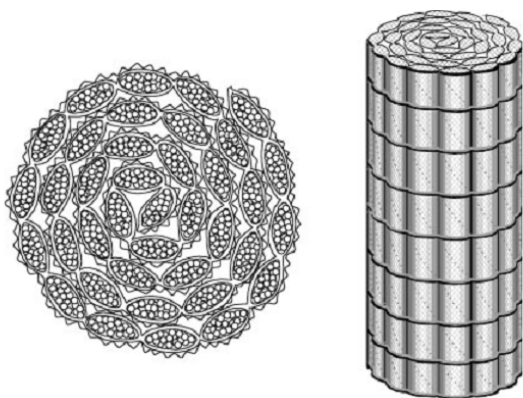
Figura 1-4. Internos catalíticos con inmovilización del catalizador en configuración "tea-bag", (a) Canastas esféricas, (b) Contenedor cilíndrico, (c) estructuras de malla y alambre.



Tomada de Taylor y Krishna (2000)

Figura 1-5. Internos catalíticos con inmovilización del catalizador en configuración horizontal (a) Canales, (b) tubos de malla metálica llenos con catalizador

En la Figura 1-6 se presenta la configuración utilizada por *Chemical Research & Licensing* (CR&L) en su tecnología desarrollada para aplicaciones de destilación reactiva (RD). En este caso las partículas de catalizador se encuentran alojadas dentro de una serie de bolsillos, los cuales se enrollan entre capas alternas de mallas de acero, dando como resultado una estructura similar a un cinturón catalítico. Las mallas de acero crean espacio vacío que permite el paso del vapor y el contacto de las fases vapor y líquido. En una columna comercial típica, se colocan varias unidades -una sobre otra en la zona reactiva hasta alcanzar la altura requerida para el desarrollo de la reacción. Además, para llevar a cabo la regeneración del catalizador es necesario detener la operación y remover y reemplazar cada unidad [1], [2].

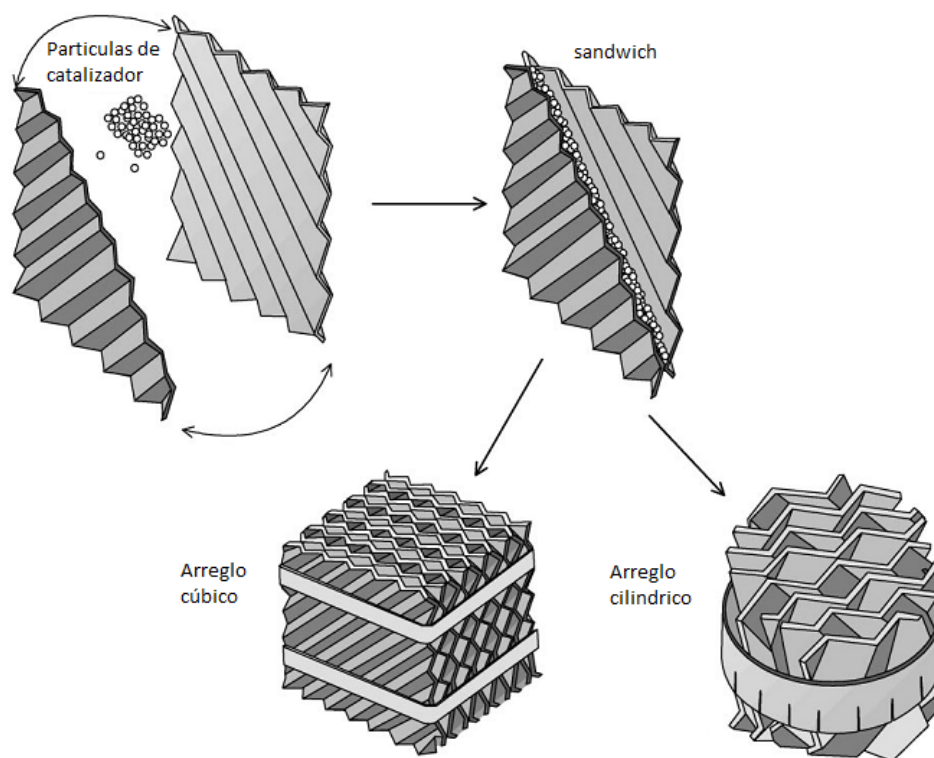


Tomada de Sundmacher y Kiel (2002)

Figura 1-6. Internos catalíticos con inmovilización del catalizador en forma de balas catalíticas

En la última década, la investigación en el desarrollo de empaques estructurados tipo sándwich ha sido realmente intensiva [3]. En la Figura 1-7 se presenta un ejemplo de este tipo de configuración, en esta estructura los *pellets* catalíticos son inmovilizados entre láminas metálicas, inertes y corrugadas formando un sándwich. Un arreglo paralelo de estas láminas resulta en una serie de canales abiertos y cerrados, que permiten el flujo del gas y el líquido respectivamente, evitando problemas de fluidización y promoviendo la transferencia de masa sólido-líquido y líquido-vapor [7]. Convencionalmente, las columnas de RD utilizan el arreglo cúbico para este tipo de empaque; cada unidad se transporta y se instala de manera similar a un monolito en el interior de la columna. Cuando el catalizador se desactiva es necesario remover y reemplazar el empaque [1], [4].

La ventaja más importante del empaque estructurado tipo sándwich en comparación con las balas catalíticas se relaciona con la distribución radial de líquido. En el primero el líquido fluye a través de un camino entrecruzado, de tal forma que la dispersión radial es cerca de un orden de magnitud mayor que en los lechos empacados convencionales [1].



Tomada de Sundmacher y Kiel (2002)

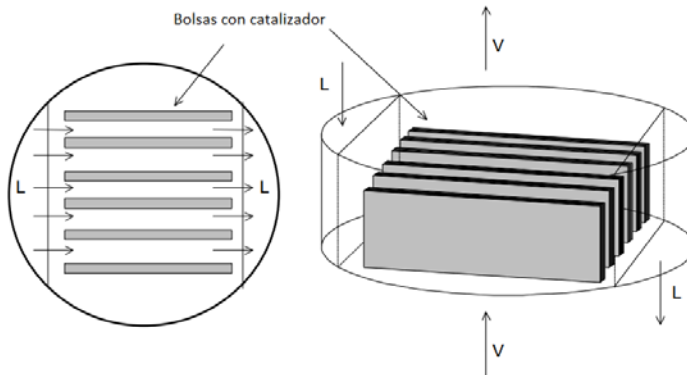
Figura 1-7. Internos catalíticos con inmovilización del catalizador tipo empaque estructurado

En aplicaciones industriales y trabajo de laboratorio se prefiere el uso de empaques estructurados catalíticos tipo sándwich. Estos empaques combinan las ventajas de un empaque estructurado con las características de un catalizador soportado [8]; no obstante, de alguna manera puede decirse que pierden área de contacto para la separación y para la reacción, pues la estructura no es completamente reactiva. En la destilación convencional, la selección óptima de los internos de una columna es una tarea difícil debido a la gran cantidad de opciones existentes, mientras que en la destilación reactiva con empaques estructurados catalíticos existen básicamente las siguientes alternativas: empaques tipo bala desarrollados por *Chemical Research and Licensing*, KATAPAK®-S patentado por Sulzer, Katamax® patentado Koch Glitsch y MULTIPAK® el desarrollo más reciente realizado por Montz Company [9], [10], [11].

1.3.1.2 Columnas de platos

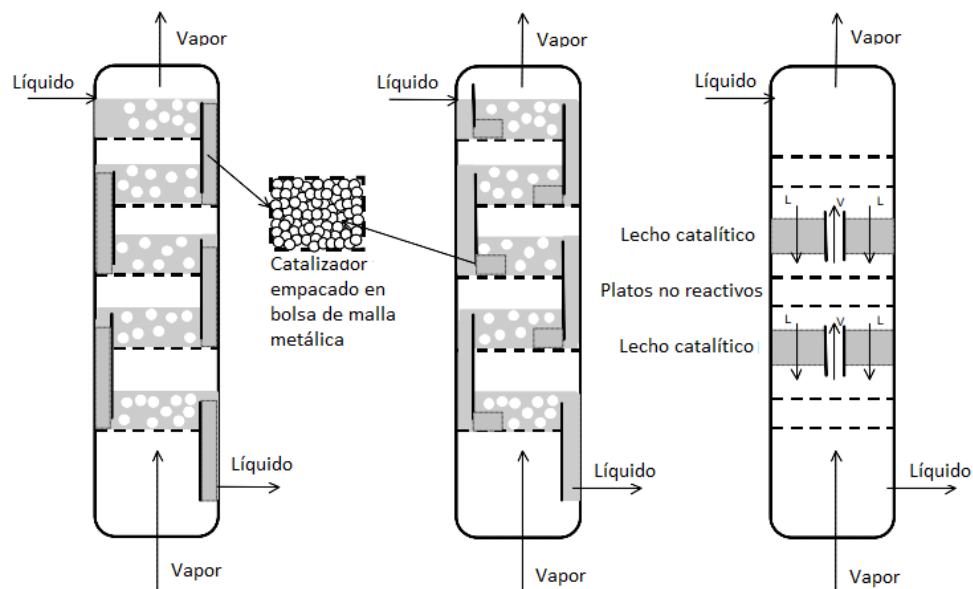
En las columnas de platos el catalizador puede estar dispuesto al interior del plato o en el rebosadero. Uno de los arreglos más comunes en términos de platos reactivos se presenta en la Figura 1-8, en este las bolsas que contienen el catalizador se disponen verticalmente en la dirección de flujo del líquido a través del plato. Durante la operación las bolsas se encuentran casi completamente sumergidas en el líquido, lo que asegura un adecuado contacto entre el mismo y el catalizador. Así mismo, teniendo en cuenta que el líquido y el vapor pasan junto al catalizador empacado y no a través de él, la caída de presión no es excesiva [4].

Como se mencionó anteriormente el catalizador puede estar dispuesto en o cerca al rebosadero (Ver Figura 1-9), no obstante, en estas configuraciones la cantidad de catalizador que se puede cargar es inferior a la de otros arreglos puesto que existe una limitación en el volumen disponible en el rebosadero. Además, se disminuye el área de flujo para la fase líquida lo que puede llevar a problemas de inundación. Otra configuración posible es el uso de secciones empacadas con catalizador (zona reactiva) alternadas por secciones de platos (zonas de separación). En este caso el vapor fluye a través de una “chimenea central” en la sección empacada sin estar en contacto con el catalizador; mientras, el líquido proveniente del plato de separación se distribuye en la sección empacada reactiva como se puede apreciar en la Figura 1-9c [4].



Tomada de Baur (2000)

Figura 1-8. Plato reactivo con bolsas para catalizador en el camino de flujo del líquido



Tomada de Baur (2000)

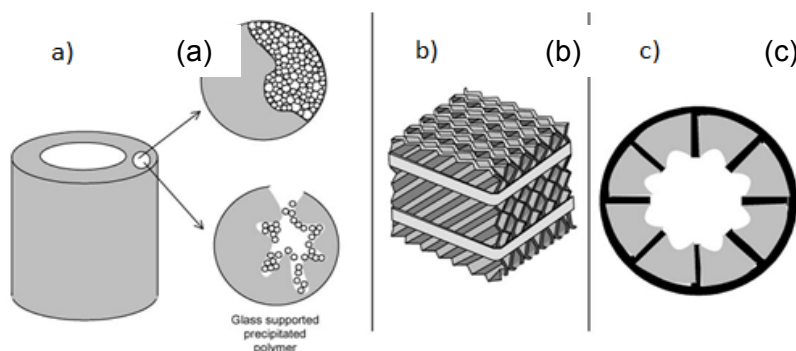
Figura 1-9. Contacto a contracorriente en columnas de platos (a) Bolsas con catalizador en el rebosadero, (b) Bolsas con catalizador cerca a la salida del rebosadero, (c) patrón alternativo de catalizador empacado y platos

1.3.2 Activación catalítica de los internos convencionales

El diseño de columnas de destilación reactiva es una tarea difícil debido al conflicto que existe en los requerimientos simultáneos de eficiencia en la separación y en la reacción. Así mismo, se requieren estructuras de soporte especiales para contener el catalizador que garanticen una alta fracción vacía para facilitar el flujo a contracorriente de líquido y vapor en la zona reactiva [12]. Comúnmente, se utilizan columnas de destilación reactiva con arreglos relativamente grandes de balas, bolsas o cinturones llenos con catalizador. Sin embargo, la eficiencia y selectividad de estas columnas es limitada [13].

Una mejora importante en el desempeño global de la operación podría lograrse si el material catalítico se incorpora en la estructura de los internos convencionales. Por ejemplo, el uso de un recubrimiento o película catalítica sobre la superficie del empaque podría asegurar buenas características de destilación atribuidas a la geometría del mismo e igualmente un mayor área de contacto entre la película catalítica y la mezcla de reacción aseguraría alta eficiencia y selectividad global en la reacción [13]. Lo anterior es precisamente el fundamento del segundo concepto para los internos catalíticos de una columna, es decir, el uso de estructuras catalíticamente activas en reemplazo de aquellas en las cuales se inmoviliza el catalizador [12], [3]. En este campo, se encuentran en la literatura reportes de trabajos desarrollados utilizando dos enfoques diferentes (Ver Figura 1-10) [1]:

- Empaques producidos en material catalítico
- Catalizadores soportados y recubrimientos catalíticos



Tomada de Taylor y Krishna (2000)

Figura 1-10. Internos catalíticamente activos (a) Anillos Raschig hechos de resina de intercambio, (b) Empaque estructurado recubierto, (c) Monolito soportado

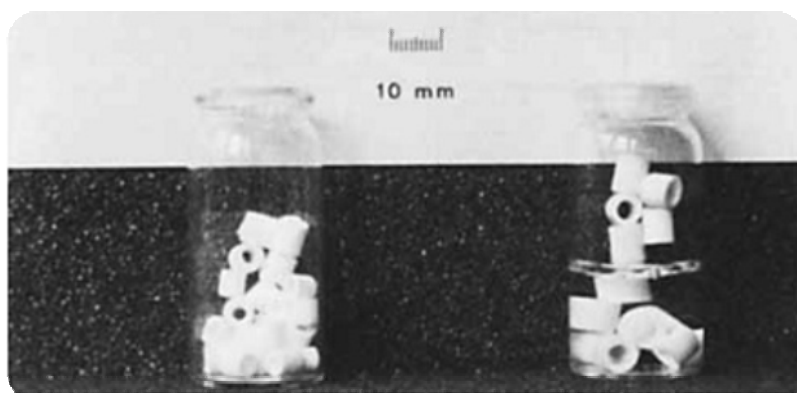
1.3.2.1 Empaques producidos en material catalítico

En este caso se busca fabricar empaques que son reactivos por sí mismos y no se requiere de la inmovilización del catalizador en una estructura. El primer intento reportado en esta área corresponde al trabajo de Spes (1977) quien intentó recubrir un empaque cerámico con un polímero de propiedades ácidas [1], [14]. En este caso, se sinterizó una mezcla compuesta por resina de intercambio y un polímero termoplástico inerte, en donde la actividad del material final se redujo ya que los poros de la resina fueron

cubiertos con el material inerte; así mismo, la estabilidad del empaque fue pobre y presentó problemas durante el proceso de hinchamiento [5], [15].

Más adelante *Chaplifts* (1977) preparó un producto similar utilizando extrusión, en la síntesis utilizó poliestireno entrecruzado con un polímero termoplástico y los sitios ácidos fueron creados mediante la sulfonación de los extruidos [1], [16]. *Fuchigami* (1990) retomó la idea del proceso de sinterización para la producción de monolitos de menor tamaño; sin embargo, resultaron demasiado pequeños para ser utilizados en una columna de destilación reactiva debido a la alta caída de presión generada.

Más adelante *Rehfinger* (1992) trabajó en la síntesis de metil terbutil éter (MTBE) a escala laboratorio, para lo cual utilizó una columna empacada con anillos Raschig catalíticamente activos (Ver Figura 1-11). Este empaque fue fabricado en una resina de intercambio fuertemente ácida con una capacidad de intercambio similar a la de productos comerciales como las resinas Amberlyst 35 y Lewatit SPC 118 [17]. Los resultados de los experimentos iniciales mostraron que no era posible fijar la resina comercial a un empaque cerámico tradicional debido a que los adhesivos utilizados eran atacados por la mezcla de reacción. De esta manera, surgió la idea de fabricar un empaque reactivo.



Tomada de Flato y Hoffman (1992)

Figura 1-11. Anillos Raschig catalíticamente activos

(a) Resina seca y sin activar, (b) Resina sulfonada y húmeda

La mezcla polimérica para la síntesis de la resina se colocó en moldes especialmente diseñados fabricados en poli-TFE (teflón) y después de la polimerización se obtuvieron anillos de 5 mm de diámetro externo. La activación del material se realizó mediante sulfonación con ácido clorosulfónico. A pesar de la alta actividad obtenida el material presentó problemas de estabilidad mecánica durante el proceso de hinchamiento, ya que el cambio en el volumen del mismo era capaz de generar fracturas [1].

1.3.2.2 Catalizadores soportados y recubrimientos catalíticos

La idea de recubrir sistemas cerámicos o metálicos con algún tipo de catalizador, y de esta manera utilizar las ventajas de la estructura y forma geométrica de los empaques convencionales para destilación ha encontrado relativamente poca atención en la literatura [5].

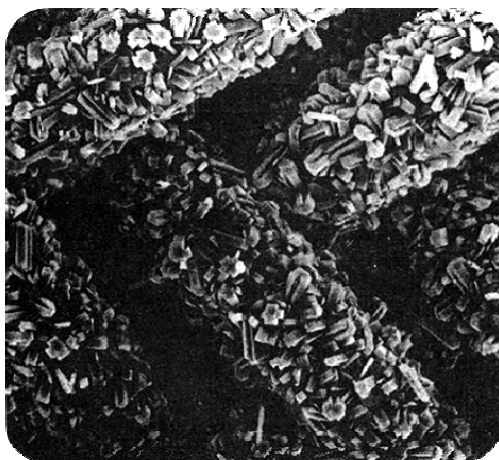
Uno de los primeros reportes en este campo corresponde al trabajo de *Smith* (1981) el cual involucra la preparación de catalizadores soportados. En este caso, empaques con diferentes formas geométricas se recubrieron con una delgada película polimérica. Sin embargo, la estabilidad mecánica y actividad del producto final fue pobre. En primer lugar, las fuerzas involucradas en los procesos de hinchamiento llevaron a la ruptura y desprendimiento de la película. Además, la capacidad de intercambio fue baja debido a que la película solo recubrió la parte más externa de los empaques [1].

Más adelante otros intentos fueron reportados en la literatura: *Childress* (1987) trabajó en la evaporación de soluciones de polímero sobre la superficie de materiales de soporte y con el fin de evitar la pérdida de polímero debido a las fuerzas generadas durante el proceso de hinchamiento, el polímero se calentó a temperaturas por encima de su punto de fusión, de tal manera que se obtuvo un recubrimiento no poroso sobre la superficie del soporte. Después, *Hiramatsu* (1990) preparó recubrimientos de polímeros halogenados para su uso en la síntesis de peróxido de hidrógeno. También *Sundmacher et al* (1995) sulfonaron tubos de poliestireno, no obstante, el material final no fue estable y presentó rupturas debido a la necesidad de espacio en el polímero por parte de los grupos ácidos [1].

Sujatha et al (1996) realizaron la síntesis de una resina de intercambio basada en el copolímero estireno-divinilbenceno soportado en sílica gel y la activación de la misma se

llevo a cabo por sulfonación. Los investigadores encontraron que con cargas superiores al 40% del volumen de poro de la sílica se presentaban problemas de estabilidad debido al hinchamiento de la resina; sin embargo, esta configuración resultó más estable a la temperatura en comparación con los productos comerciales [16].

Más recientemente, en *Delft University of Technology* algunos investigadores trabajaron en la síntesis de recubrimientos catalíticamente activos, compuestos por cristales de zeolita aglomerada sobre la superficie de soportes cerámicos y metálicos. En el proceso de preparación del recubrimiento, el material de soporte -empaquetado- se sumergió en una solución acuosa de los reactantes para la síntesis de la zeolita y después se calentó para provocar el crecimiento de la misma sobre la superficie del empaque. En la Figura 1-12 se presenta un ejemplo de los recubrimientos obtenidos en un proceso típico *in situ* [13].



Tomada de Oudshoorn et al (1999)

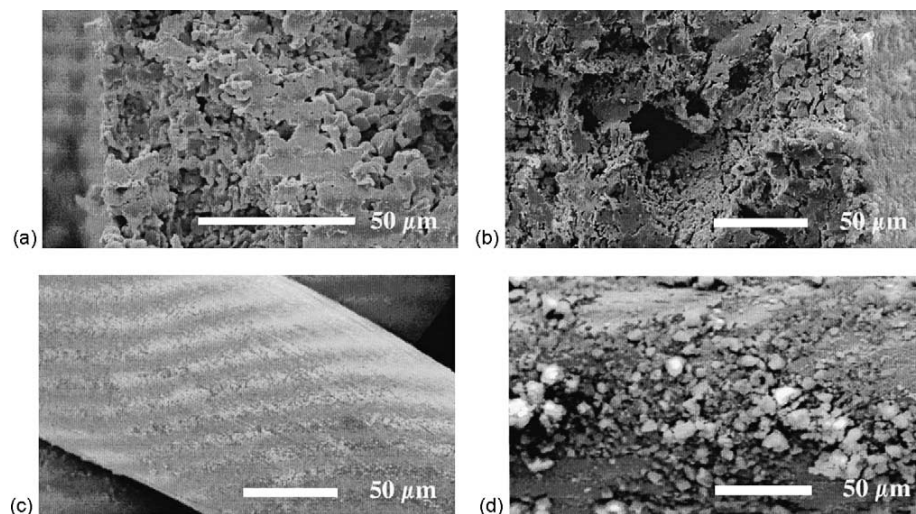
Figura 1-12. Película de zeolita ZSM-5 aglomerada y soportada sobre malla de acero inoxidable

El desempeño de los recubrimientos fue evaluado en la producción de ETBE, los resultados obtenidos mostraron que a pesar de que la carga de catalizador es menor en comparación con una unidad comercial, la actividad y selectividad de la zeolita sintetizada es igual o mayor que la de catalizadores ácidos comerciales, como es el caso de la resina Amberlyst 15.

Un estudio similar fue desarrollado por *Mehrabani et al* (2002) cuyo objetivo principal fue sintetizar un catalizador tipo resina de intercambio sobre la superficie de un empaque metálico estructurado para su aplicación en operaciones de destilación reactiva. Como

técnica de preparación utilizaron un método sol-gel y con el fin de incrementar la estabilidad del recubrimiento y mantener las propiedades mecánicas del mismo utilizaron compuestos tipo silano [5].

Beers et al (2003) recubrieron un empaque estructurado y un empaque tipo monolito con una película de zeolita. El método de preparación se optimizó al ajustar parámetros como la cantidad de zeolita, aglomerante y surfactantes, así como la densidad de la celda del material de empaque. Se determinó la actividad y selectividad del recubrimiento en la reacción de acilación entre anisol y ácido octanóico; al normalizar la actividad para el total de volumen de empaque, los monolitos mostraron mayor actividad, debido a la mayor área superficial por unidad de volumen, y por lo tanto, las mayores cargas de catalizador [18]. En la Figura 1-13 se presenta una micrografía del recubrimiento obtenido por estos investigadores.



Tomada de Beers et al (2003)

Figura 1-13. Micrografía SEM de empaques recubiertos con zeolita BEA, a) Monolito sin recubrimiento, b) Sección transversal de la pared del monolito recubierto, c) Empaque estructurado - malla de acero, d) Empaque estructurado recubierto

Helminen y Paatero (2006) trabajaron en la síntesis de partículas de poliestireno sulfonado soportadas en sílica gel. En este caso, la unión del polímero sulfonado a la matriz de sílica se realizó químicamente mediante compuestos tipo silano. Así mismo, la estabilidad y la

capacidad de intercambio del material se probaron en reacciones de esterificación y se mantuvieron constantes después de varias corridas experimentales [15].

En la mayoría de los trabajos anteriores, los investigadores no reportaron datos del desempeño de los internos –catalizadores soportados o recubrimientos– en una columna de destilación reactiva. Más aún, la mayor parte de la información se concentra en resultados relacionados con la actividad, selectividad y estabilidad mecánica de los empaques en experimentos cinéticos tipo *batch*. El estudio reportado por *Dechaine* y *T. Ng* (2008) presenta el método de preparación de un empaque tradicional catalíticamente activo y el desempeño del mismo en la producción de alcohol de diacetona (DAA) por destilación reactiva.

En su trabajo *Dechaine* recubrió sillas Norton® de ¼ de pulgada con óxido de magnesio. Para esto una capa delgada del precursor, acetato de magnesio, se aplicó a la superficie de las sillas mediante la técnica sol-gel y la activación catalítica se hizo mediante la calcinación del precursor. Los experimentos cinéticos fueron llevados a cabo en un reactor *batch* y en una columna de destilación reactiva. A pesar de que el rendimiento de la reacción hacia DAA fue menor en comparación con el obtenido con una resina comercial (reactor *batch*), se encontraron características mejoradas de transferencia de masa que incrementaron la selectividad de la reacción y superaron los resultados obtenidos con balas catalíticas (Ver Figura 1-6) en una columna RD a condiciones de bajo flujo [12].

A manera de resumen, en la Tabla 1-1 se presentan los principales trabajos desarrollados en el área de estructuras o internos catalíticamente activos.

1.3.2.3 Limitaciones internos catalíticamente activos

De acuerdo con la información presentada anteriormente, se han realizado diversos estudios enfocados en el desarrollo de empaques catalíticamente activos por sí mismos. No obstante algunas dificultades importantes han surgido durante las investigaciones [2]:

- La cantidad de catalizador que se puede cargar a una columna mediante estas configuraciones es menor en comparación con la adición de pellets o catalizador homogéneo.

- Existen problemas de estabilidad mecánica y pérdida de actividad.
- Las técnicas de impregnación o recubrimiento pueden resultar costosas.
- La producción de materiales catalíticos con formas específicas puede resultar costosa.

1.4 Desarrollo propuesto en internos para destilación reactiva

En los últimos años la destilación reactiva se ha convertido en uno de los principales temas de investigación en la industria y la academia, pues constituye una tecnología con importantes ventajas frente a los procesos convencionales, como son: la reducción de los costos de inversión, de los requerimientos energéticos y la protección del medio ambiente. Por otro lado, a lo largo de este capítulo se ha presentado la importancia que tienen los internos de una columna de destilación reactiva en el desempeño de la operación, así como la investigación y desarrollos realizados en el tema.

Es claro que en relación con los internos catalíticos, los empaques estructurados son considerados los más prometedores, puesto que combinan las características favorables de los empaques estructurados tradicionales y de los catalizadores heterogéneos. No obstante, uno de los principales problemas o desventajas que tienen aquellos internos en los que se inmoviliza catalizador al interior de una columna, como es el caso del KATAPAK®-S o el Katamax®, es su elevado costo lo cual es una de las razones por las cuales a pesar de la limitaciones detectadas en los internos catalíticamente activos la investigación en este campo aún es activa.

El presente trabajo busca precisamente realizar un aporte en esta última área al producir un empaque para una columna de destilación reactiva, utilizando dos configuraciones geométricas: la primera un empaque tipo monolito (cilindro con perforaciones) y la segunda láminas corrugadas (Ver Figura 1-7). Los empaques estarían hechos de una resina de intercambio catiónico, es decir, del copolímero estireno-divinilbenceno sulfonado. Con este enfoque se busca una alternativa para realizar la carga del catalizador a una columna de destilación reactiva mientras se aprovechan las ventajas ofrecidas por la geometría de un empaque estructurado en cuanto a la capacidad de separación.

Tabla 1-1. Desarrollos en el área de estructuras catalíticamente activas

INVESTIGADORES	ESTUDIO	OBSERVACIONES	REFERENCIA
Flato y Hoffmann (1992)	<i>Desarrollo de empaques con forma de anillos Raschig catalíticamente activos</i>	Los anillos fueron producidos mediante polimerización en masa en el espacio anular. Se reportó alta actividad, y roturas debidas a esfuerzos mecánicos al interior de la resina.	[2]
Kunz y Hoffmann (1995)	<i>Preparación de resinas de intercambio catiónico, mediante impregnación de estireno-divinilbenceno en anillos Raschig como material cerámico de soporte</i>	La activación se realizó con ácido clorosulfónico. Las resinas fueron probadas en la producción de MTBE.	[16]
Sujatha y colaboradores (1996)	<i>Recubrimiento de sílica con divinilbenceno y divinilbenceno-estireno, para obtener resinas basadas en poliestireno acidificado.</i>	El material polimérico se sulfonó con ácido clorosulfónico. Los resultados experimentales para la producción de metilal mediante destilación reactiva con esta resina fueron satisfactorios	
Rehfinger (1998)	<i>Producción de anillos Raschig catalíticamente activos</i>	Se polimerizó una mezcla de monómeros diluida con un agente pre-formante para la producción de resinas de intercambio iónico macroporosas.	
Merhrabani y colaboradores (2002)	<i>Implementación una resina de intercambio catiónico en la superficie de un empaque estructurado metálico para su uso en una columna de destilación</i>	Estos autores utilizaron la técnica sol-gel empleando compuestos de la clase silano para mejorar la estabilidad del recubrimiento desarrollado	[5]
Beers y colaboradores (2003)	Preparación de un recubrimiento activo sobre dos clases diferentes de empaques estructurados, uno tipo monolito y otro tipo estructurado.	Desarrollo de un método de recubrimiento por inmersión. El desempeño de los empaques recubiertos se evaluó con reacción de acilación entre anisol y ácido octanóico. Los resultados mostraron que los empaques conservaron su actividad y selectividad.	[12]

INVESTIGADORES	ESTUDIO	OBSERVACIONES	REFERENCIA
Oudshoorn y colaboradores (1999)	<i>Recubrimiento de un empaque estructurado con zeolita.</i>	Los cristales de la zeolita crecieron vía síntesis hidrotérmica in situ. Los empaques preparados mostraron actividades y selectividades comparables con la resina comercial Amberlyst-15.	
Dechaine y colaboradores (2008)	<i>Desarrollo de un método para la producción de empaques de destilación tipo sillas cerámicas con un recubrimiento catalíticamente activo.</i>	Utilizaron un método de recubrimiento por inmersión sol-gel para colocar el recubrimiento; la activación del mismo se realizó por calcinación. El desempeño catalítico de las sillas recubiertas fue probado mediante la producción de Diacetona Alcohol vía destilación reactiva. Los resultados muestran un incremento importante en la selectividad en comparación con resinas comerciales.	

1.5 Referencias

1. Sundmacher, K. and A. Kiele, *Reactive Distillation: Status and Future Directions*. 2002: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
2. Taylor, R. and R. Krishna, *Modelling reactive distillation*. Chemical Engineering Science, 2000. 55(22): p. 5183-5229.
3. Noeres, C., E.Y. Kenig, and A. Górak, *Modelling of reactive separation processes: reactive absorption and reactive distillation*. Chemical Engineering and Processing, 2003. 42(3): p. 157-178.
4. Baur, R., *Modeling Reactive Distillation Dynamics in Department of Chemical Engineering*. 2000, Clarkson University: Postdam, New York.
5. Mehrabani, A., M.M. Akbarnejad, and H. Hosseini, *Structural Catalytic Packing for Reaction-Distillation Columns*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002. 41(23): p. 5842-5847.
6. Van Baten, J.M. and R. Krishna, *Gas and liquid phase mass transfer within KATAPAK-S® structures studied using CFD simulations*. Chemical Engineering Science, 2002. 57(9): p. 1531-1536.
7. Noeres, C., A. Hoffmann, and A. Górak, *Reactive distillation: Non-ideal flow behaviour of the liquid phase in structured catalytic packings*. Chemical Engineering Science, 2002. 57(9): p. 1545-1549.
8. Brunazzi, E.V., Aurora, *EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF REACTIVE DISTILLATION PACKING KATAPAKw - SP 11: HYDRODYNAMIC ASPECTS AND SIZE EFFECTS*, in *Industrial & Chemical Engineering*. 2006, SYMPOSIUM SERIES NO. 152.
9. Tuchlenski, A., et al., *Reactive distillation: industrial applications, process design & scale-up*. Chemical Engineering Science, 2001. 56(2): p. 387-394.
10. Kolodziej, A., et al., *Dynamic tracer study of column packings for catalytic distillation*. Chemical Engineering and Processing, 2005. 44(6): p. 661-670.
11. Miller, C. and G. Kaibel, *Packings for fixed bed reactors and reactive distillation*. Chemical Engineering Science, 2004. 59(22-23): p. 5373-5379.
12. Dechaine, G.P.N., Flora T. T., *A New Coated Catalyst for the Production of Diacetone Alcohol via Catalytic Distillation*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008. 47(23): p. 9304-9313.
13. Oudshoorn, O.L., et al., *A novel structured catalyst packing for catalytic distillation of ETBE*. Chemical Engineering Science, 1999. 54(10): p. 1413-1418.
14. Hosseini, H.M.-Z., A., *Coating of Polymeric Substrate Catalysts on Metallic Surfaces*. Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly, 2010. 16(4): p. 345 - 352.
15. Helminen, J. and E. Paatero, *Inorganic solid supported polymer acid catalyst - Sulfonated polystyrene grafted silica gel in liquid phase esterification*. Reactive and Functional Polymers, 2006. 66(10): p. 1021-1032.
16. Sujatha, E.S., et al., *Inorganic supported polymeric catalysts*. Reactive and Functional Polymers, 1996. 31(1): p. 39-46.

17. Gottlieb., K., et al., *Molded Bodies Comprised of Macroporous Ion Exchange Resins and Use of Said Bodies*, U.S. Patent, Editor. 1993.
18. Beers, A.E.W., et al., *BEA coating of structured supports--performance in acylation*. Applied Catalysis A: General, 2003. 243(2): p. 237-250.

2. Resinas de intercambio

Las resinas de intercambio comprenden uno de los desarrollos científicos más importantes del siglo XX, su aplicación en distintos procesos industriales es extensiva, han sido utilizadas en procesos de ablandamiento de agua, bioremediación, separación cromatográfica, aplicaciones médicas y agrícolas y como catalizadores por excelencia para un sin número de reacciones químicas. En general, las resinas de intercambio están compuestas por polímeros entrecruzados y funcionalizados capaces de intercambiar iones particulares presentes en su estructura con iones presentes en una solución en contacto; este intercambio toma lugar sin ninguna alteración física en la resina. Así mismo, se producen a través de un proceso de polimerización en suspensión para generar esferas con diámetros que varían entre 0,5 y 1,2 mm, posteriormente el copolímero obtenido se modifica mediante la inclusión de distintos grupos funcionales en su estructura. Las propiedades y características del producto final dependen de la forma en que se realicen las dos etapas mencionadas.

En este capítulo se ilustra al lector sobre las resinas de intercambio catiónico basadas en el copolímero estireno-divinilbenceno sulfonado, se presenta inicialmente la clasificación de las resinas de acuerdo con su porosidad y se explican brevemente las etapas involucradas en el proceso de producción. Así mismo, se discuten los factores que permiten realizar el control de la estructura porosa para generar una resina de intercambio catiónico macroporosa. Por último se presenta una recopilación de los estudios reportados en la literatura con el fin de establecer las condiciones de reacción que serán utilizadas en el desarrollo experimental del presente trabajo.

2.1 Generalidades

En la primera sección de este Capítulo se describe brevemente qué son, para qué se usan, cómo se clasifican y cómo se producen las resinas de intercambio catiónico basadas en el copolímero estireno-divinilbenceno (S-DVB) sulfonado.

2.1.1 Soporte Polimérico

En procesos catalíticos el uso de resinas de intercambio, en lugar de catalizadores ácidos homogéneos, ofrece una serie de ventajas importantes. En primer lugar, al ser catalizadores heterogéneos pueden ser removidos fácilmente del medio de reacción y reciclados a la operación. Así mismo, por efecto de la matriz polimérica es posible mejorar la selectividad y reducir o evitar reacciones indeseables. Más aún, estos catalizadores pueden ser utilizados por largos periodos de tiempo en forma continua [1].

Las resinas de intercambio, que en general están compuestas por polímeros orgánicos entrecruzados y funcionalizados, han sido estudiadas desde hace tiempo y han ganado atención en los últimos años debido a su aplicación en diferentes campos de investigación científica y procesos a escala industrial [2], [3]. La mayoría de las resinas de intercambio catiónico comerciales son sintetizadas a partir del copolímero estireno-divinilbenceno (S-DVB) [4] y son utilizadas como catalizadores soportados, intercambiadores iónicos y absorbentes en aplicaciones médicas, químicas y agrícolas [5], [6]. Su función en tales aplicaciones varía debido a las posibles modificaciones en las propiedades químicas y físicas, que pueden ser realizadas sobre el material, puesto que durante el proceso de síntesis del mismo es posible introducir grupos funcionales de diferente naturaleza química, como es el caso de los grupos alquil, benzoil, acetil, hidroximetil, y derivados sulfónicos [2]. En el caso de las resinas basadas en S-DVB, además de la disponibilidad y el bajo costo de los monómeros, el copolímero cuenta con una buena estabilidad física y química, de tal forma que no es fácilmente degradable por oxidación, ni hidrólisis [4].

En general, las resinas de intercambio se producen en forma esférica mediante un proceso de polimerización en suspensión [7]. Usualmente los diámetros de partícula obtenidos varían en un intervalo de 0,3 a 1,2mm. En el proceso de síntesis, la polimerización se lleva a cabo mediante el mecanismo de radicales libres, entrecruzando los monómeros estireno y DVB. Este entrecruzamiento de la matriz polimérica la hace insoluble y le brinda mayor estabilidad y resistencia mecánica [8]. Por otro lado, la reacción puede llevarse a cabo en la presencia de un diluyente inerte, que actúa como un agente formador de poros y juega un papel importante en el diseño de la estructura del material. El diluyente puede ser un buen solvente (agente con alta capacidad de

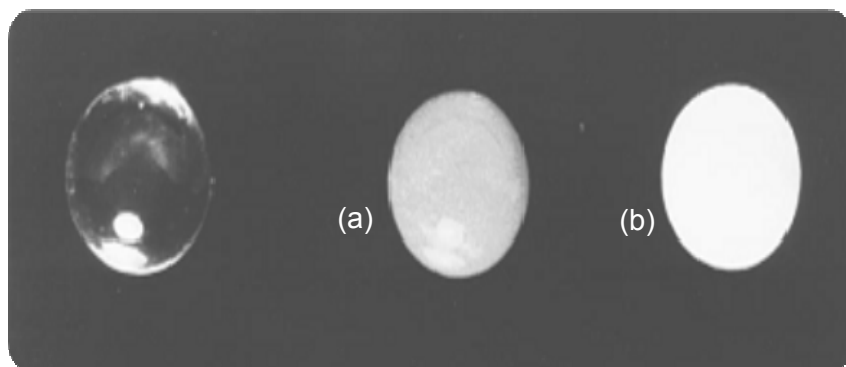
solvatación), un mal solvente (agente con baja capacidad de solvatación) o un polímero lineal [5]; la remoción del mismo deja una serie de espacios vacíos (poros) en la estructura del copolímero.

De acuerdo con las características morfológicas, las resinas de intercambio pueden ser clasificadas en dos grupos principales: resinas tipo gel (microporosas) y resinas macroreticulares (macroporosas). Las resinas tipo gel son estructuras translúcidas, con una superficie lisa y uniforme (Ver Figura 2-1) [9]; así mismo, se caracterizan por no tener una porosidad apreciable en estado seco, por lo tanto, su estructura es accesible sólo después de un proceso de hinchamiento en un solvente [3]. Las resinas tipo gel poseen un entrecruzamiento bajo (contenidos de DVB menores al 12%), propiedad que produce una alta capacidad de hinchamiento y rápida difusión cinética [7]. La estructura porosa de este tipo de resinas comprende microporos y pequeños mesoporos (< 4 nm) que varían dependiendo del grado de entrecruzamiento e hinchamiento [10]. En relación con la estabilidad mecánica, las resinas tipo gel se caracterizan por ser blandas, compresibles, y relativamente frágiles; estas propiedades restringen su uso en columnas empacadas, particularmente en aplicaciones que involucren condiciones de presión o cambios de presión considerables [2], [9], [11].

Por otra parte, las resinas macroporosas son elementos opacos, caracterizados por una estructura porosa permanente, bien desarrollada y estable, incluso en estado seco. Comúnmente, este tipo de materiales tienen un mayor grado de entrecruzamiento (contenido de DVB superior al 20%), lo que les confiere una mayor resistencia química y mecánica en comparación con las resinas tipo gel; comúnmente, su estructura es más rígida, no presenta problemas de contracción y es resistente a la degradación debida a la oxidación o choque osmótico al contacto con un solvente. Así mismo, su mayor resistencia mecánica las hace aptas para su uso en columnas empacadas [3], [9].

Es importante mencionar, que para la fabricación de resinas macroreticulares se utiliza un agente formador de poros (diluyente) durante el proceso de síntesis y la afinidad termodinámica del mismo por el copolímero determina en gran medida su estructura porosa. En general, las partículas de resina macroporosa están formadas por aglomerados o clústeres de microesferas tipo gel, lo que lleva a que la estructura contenga micro, meso y algunos macroporos, siendo los mesoporos los que contribuyen

en mayor medida al volumen de poro de la resina. La existencia de una estructura de poros permanente permite la entrada de iones y moléculas grandes al interior de la resina, con una relativamente rápida velocidad de transferencia de masa en este proceso difusivo [2], [3], [7], [9], [11], [10].



Tomada de Sherrington (1998)

Figura 2-1. Fotografía óptica de una resina de intercambio (a) tipo gel, (b) de morfología mixta, (c) macroporosa

En la Tabla 2-1 se presenta la recopilación de algunos procesos industriales en los que se realiza catálisis ácida con resinas de intercambio.

2.1.2 Funcionalización del Soporte Polimérico

En relación con el proceso de funcionalización, la transformación del copolímero S-DVB en una resina de intercambio se puede lograr a través de diferentes métodos. El más, ampliamente, utilizado en el caso de las resinas fuertemente ácidas involucra la sulfonación del polímero [7]. El grupo SO_3H se puede introducir en la matriz del copolímero utilizando diferentes agentes de sulfonación como es el caso del ácido sulfúrico concentrado, el trióxido de azufre y el ácido clorosulfónico [2]. En todos los casos, ocurre una reacción de sustitución electrofílica, y los grupos ácido sulfónico son incorporados a los anillos aromáticos. No obstante, durante la reacción de modificación del copolímero es posible afectar o incluso destruir completamente la morfología del material debido a la acción del agente sulfonante o de las condiciones de reacción.

Tabla 2-1. Procesos industriales con catálisis ácida por resinas de intercambio.

Producto	Reactivos	Catalizador
Isopropanol	Propeno + Agua	Resina macroreticular, 8-10% DVB
Bisfenol A	Fenol + Acetona	Resina gel, modificada con cisteamina
o-Fenilfenol	Ciclohexanona	Macroreticular
Fenol Alquilatos	Fenol + Olefinas	Macroreticular
Oligomeros de 1-Buteno	Isobuteno	Polvo de 30micras
MTBE	Metanol + Isobuteno	Macroreticular

Las resinas sulfonadas basadas en S-DVB se utilizan ampliamente como catalizadores ácidos en reacciones en fase líquida, ya que ofrecen ventajas en relación con la facilidad de manejo, uniformidad estructural y abundancia de sitios ácidos. No obstante, están limitadas por la temperatura, es así que en la mayoría de los casos su estructura se descompone por encima de 140°C – 150°C; igualmente, los sitios ácidos son más débiles que los encontrados en zeolitas o catalizadores ácidos similares [12].

El desempeño catalítico de una resina de intercambio depende fuertemente del ambiente que rodea los sitios activos y de la accesibilidad de los mismos, la cual se ve afectada dramáticamente por la extensión del hinchamiento del polímero en el medio de reacción (Ver Figura 2-2). En una resina macroreticular fuertemente ácida, comúnmente, menos del 5% de todos los sitios activos están localizados en las paredes del material que son accesibles sin hinchamiento. Por el contrario, el 95% de los sitios ácidos restantes son accesibles únicamente después de este proceso [3].

Por otro lado, el grado de sulfonación, que resulta en cierta capacidad de intercambio (CI), es otra característica importante en el desempeño de las resinas de intercambio como catalizadores. La capacidad de intercambio, que usualmente se mide a través del intercambio H^+/Na^+ , depende únicamente del grado de entrecruzamiento de la matriz de copolímero. En el caso del poliestireno, una mono-sulfonación de cada anillo de benceno en el polímero, resulta en una CI de 5,4 meq/g_{resina seca}, mientras que una resina de poli(S-DVB) con un grado de entrecruzamiento de 50% tiene una CI de 4,7 meq/g_{resina seca} - debido al incremento en el peso molecular-. En la práctica las capacidades de intercambio reportadas en la literatura varían entre 1 – 5,4 meq/g_{resina seca}, siendo mayores

en el caso de las resinas tipo gel en comparación con las macroporosas. En cualquier caso, dependiendo de las condiciones de sulfonación (agente sulfonante, temperatura, tiempo), del grado de entrecruzamiento y de la forma geométrica del material, es posible obtener diferentes capacidades de intercambio [7].

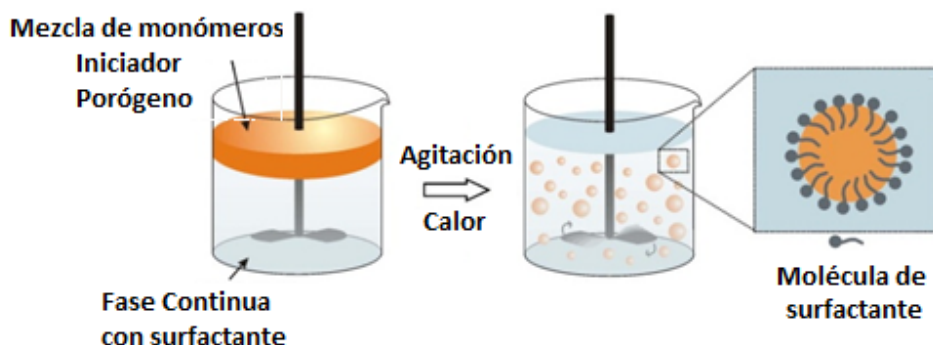


Tomada de Toro et al (2008)

Figura 2-2. Representación proceso de hinchamiento en resinas (a) Microporosas, (b) Macroporosas

2.2 Síntesis de resinas de intercambio

Como se mencionó anteriormente, la producción de resinas de intercambio se lleva a cabo comúnmente mediante un proceso de polimerización en suspensión (seguido por un proceso de funcionalización como es el caso de una sulfonación para las resinas fuertemente ácidas) ya que esta técnica permite producir, con bastante facilidad, partículas altamente reproducibles en términos de forma, tamaño y uniformidad; así mismo, esta tecnología se utiliza tanto a escala laboratorio como a escala industrial debido a su bajo costo y posibilidades de escalado [13], [14].



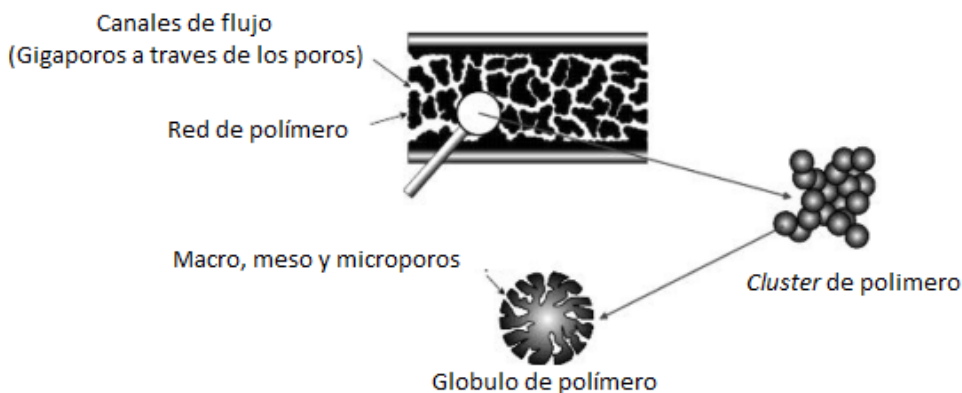
Tomada de Gokmen y Du Prez (2000)

Figura 2-3. Producción de resinas de intercambio mediante polimerización en suspensión

Típicamente, una mezcla de estireno-DVB se dispersa en forma de gotas esféricas (fase dispersa) en un exceso de una fase acuosa inmiscible (fase continua). En general, la mezcla de reacción contiene una fuente de radicales libres -iniciador- y específicamente la fase acuosa contiene un estabilizador, surfactantes y un polímero soluble en agua que ayuda a mantener separadas las gotas de monómero orgánico. La suspensión se mantiene estable mediante agitación continua y constante, y la reacción se lleva a cabo a temperaturas entre 60-80°C [6], [11], [15], a medida que avanza la reacción las gotas de monómero se convierten gradualmente en pequeñas esferas sólidas que corresponden a las partículas de polímero (Ver Figura 2-3). En los casos en que se requiere cierto tamaño de partícula para una aplicación específica al terminar la reacción el producto obtenido se tamiza [14]. Es importante mencionar que la forma del reactor, del agitador y la velocidad de agitación son los tres factores que más influyen en la distribución de tamaño del producto obtenido.

2.3 Monolitos

La síntesis de soportes poliméricos macroporosos o macroreticulares se basa en la polimerización en suspensión de dos especies de monómeros en presencia de solventes inertes (denominados diluyentes o porógenos) que ayudan a formar poros en la estructura durante la reacción y deben ser removidos posteriormente. Puede decirse que el desarrollo de estos polímeros macroreticulares proporcionó la base para la investigación en materiales rígidos (monolitos), teniendo en cuenta que los métodos de manufactura son esencialmente idénticos en relación con los componentes y composición de la mezcla de reacción. La diferencia más evidente se encuentra en el tipo de polimerización, mientras las resinas de intercambio son preparadas mediante polimerización en suspensión en un reactor agitado, los monolitos involucran la polimerización en masa en un molde no agitado.



Tomado de Chromatographic Science: Handbook of HPLC (2010)

Figura 2-4. Estructura típica de un monolito fabricado por polimerización en un molde no agitado

La estructura típica de un polímero rígido o monolito, preparado mediante polimerización en masa se presenta en la Figura 2-4, la cual corresponde a la sección longitudinal de una columna de HPLC. Como se observa en la figura, la red de polímero se encuentra entrecruzada por canales de flujo, conocidos como gigaporos, los cuales permiten el flujo de solvente a lo largo de la estructura. Igualmente, dicha red de polímero está constituida por una serie de microglóbulos químicamente unidos, y cuya agrupación forma una serie de clústeres. Los glóbulos de polímero son porosos y constituyen la unidad estructural más pequeña. La porosidad global del material puede ser controlada por medio de la composición de la mezcla de polimerización y las condiciones de reacción empleadas [16].

La investigación en el campo de los monolitos modernos comenzó con el trabajo de *Tennikova y Svec*, quienes prepararon una serie de copolímeros rígidos y mecánicamente estables, mediante un simple proceso de moldeo en la presencia de diluyentes y altas cantidades de un agente entrecruzante. Actualmente, casi todos los monolitos empleados como fase estacionaria en HPLC se fabrican de acuerdo con este concepto básico y pueden ser clasificados en dos grupos principales: monolitos basados en precursores orgánicos y monolitos basados en precursores inorgánicos.

2.3.1 Monolitos basados en precursores orgánicos

Los monolitos basados en precursores orgánicos son producidos en una reacción de copolimerización entre un precursor monofuncional y uno bifuncional, en la presencia de un iniciador y un solvente capaz de generar porosidad. La polimerización mediante radicales libres de un compuesto monovinil y uno divinil (entrecruzante) es el método más comúnmente utilizado en la preparación de este tipo de estructuras. En la Tabla 2-2 se presentan los cuatro grupos principales de monolitos orgánicos.

Tabla 2-2. Clasificación de los Monolitos Orgánicos

Monolito	Tipo de Iniciación en reacciones de polimerización
Monolitos basados en estireno	Iniciación térmica
Monolitos basados en Acrilato y Metacrilato	Iniciación térmica, química o fotoquímica
Monolitos basados en Acrilamida	Iniciación térmica, química o fotoquímica
Monolitos basados en Norborneno	Iniciación química

De lo anterior puede notarse la gran similitud que existe en la fabricación de resinas de intercambio (especialmente aquellas basadas en S-DVB) y la fabricación de monolitos orgánicos.

2.3.2 Síntesis de monolitos orgánicos

La fabricación de un monolito orgánico es relativamente simple y directa, y el método más comúnmente empleado es la copolimerización por radicales libres iniciada térmicamente. Una mezcla que consiste de monómero, agente entrecruzante, iniciador y al menos un diluyente se coloca en un molde (típicamente un tubo) o columna capilar. Una vez la columna se encuentra llena de la mezcla reaccionante sus dos extremos se sellan y la polimerización inicia por acción del calor o energía que se transfiere a la mezcla de reacción al sumergir la columna dentro de un baño termostatado o por efecto de la luz ultravioleta, dependiendo del tipo de iniciador. Una vez se completa la etapa de polimerización, la columna se lava con un solvente adecuado para remover los residuos de diluyente y de monómeros sin reaccionar [16].

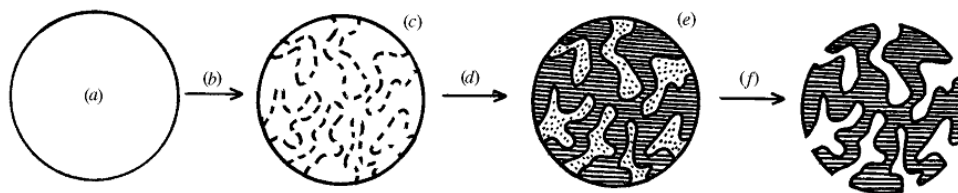
2.4 Formación de poros

2.4.1 Mecanismo general de formación de poros

El mecanismo de formación de poros es similar tanto en la síntesis de resinas de intercambio como en la síntesis de monolitos orgánicos. En ambos casos -como ha sido mencionado previamente- la mezcla de reacción está compuesta por un compuesto monovinil (monómero, por ejemplo estireno), un compuesto divinil (agente entrecruzante, por ejemplo DVB), un diluyente y un iniciador adecuado. Comúnmente la reacción se lleva a cabo mediante radicales libres y se inicia térmicamente. De esta manera, el iniciador seleccionado se descompone a cierta temperatura generando los radicales necesarios para comenzar la polimerización entre el monómero y el agente entrecruzante.

Con el avance de la reacción, los pequeños núcleos de polímero formado se hacen progresivamente más insolubles en la mezcla de reacción y precipitan. Esta etapa en la polimerización se conoce como el punto de gel o de separación de fase, el cual describe la transición del estado líquido a sólido y se encuentra fuertemente ligado a la naturaleza del diluyente y el grado de entrecruzamiento. Por otro lado, desde el punto de vista termodinámico, los monómeros que aún no han reaccionado son mucho más solubles en los núcleos de polímero hinchado que en el solvente, de tal forma, que la rápida velocidad de reacción en los núcleos (formación de microesferas o partículas de microgel) y la adsorción de cadenas de polímero favorecen el crecimiento de los mismos. En cierta extensión de la reacción, los núcleos de polímero experimentan una asociación química entre ellos (reacción de entrecruzamiento) formando agregados de mayor tamaño conocidos como clústeres. Estos clústeres permanecen dispersos, hasta que el incremento en su tamaño debido a la polimerización precedente permite el contacto mutuo y se construyen estructuras irregulares que funcionan como una especie de “armazón” previo a la formación del polímero final. De la misma manera en que los núcleos de polímero forman una serie de clústeres, la unión de clústeres mediante enlaces químicos (inducidos por reacciones de entrecruzamiento) lleva a la formación de estos “amazones”.

Finalmente, el esqueleto del polímero se completa mediante la captura y posterior adición de cadenas de polímero que aún permanecen en la solución [16].



Tomada de Sherrington (1998)

Figura 2-5. Acción del diluyente en la formación de la estructura porosa de resinas poliméricas (a) solución isotrópica de monómero, entrecruzante y porógeno, (b) polimerización, (c) formación de la red de polímero, (d) separación de fase, (e) fase rica en porógeno actúa como fijador de poros, (f) remoción del porógeno para generar poros (área rayada: polímero entrecruzado, área punteada: porógeno)

La porosidad resultante en estos materiales se define como el espacio al interior del polímero que está ocupado por el porógeno, el monómero y el entrecruzante que no reaccionaron (Ver Figura 2-5). En los copolímeros S-DVB, existen tres tipos de aglomerados responsables de la estructura porosa [17]:

- Las partículas más pequeñas llamadas núcleos tienen diámetros cercanos a los 100Å, son no porosas y constituyen las regiones más entrecruzadas en la red de polímero. Microporos, definidos como poros con diámetros de hasta 20Å, aparecen en los espacios o intersticios entre tales núcleos.
- Las aglomeraciones de los núcleos que son conocidas como microesferas o clústeres tienen diámetros cercanos a 1000Å. El espacio libre al interior de los clústeres genera poros tipo mesoporos.
- La asociación de clústeres genera estructuras irregulares con tamaños de 2500Å – 10000Å. Los espacios entre estas estructuras llevan a la aparición de mesoporos y macroporos.

2.4.2 Control de la estructura porosa

La accesibilidad de los sitios catalíticos depende de la estructura porosa y de las propiedades de hinchamiento de soporte polimérico. Estas propiedades están profundamente influenciadas por las condiciones de síntesis del copolímero, como es el caso del grado de entrecruzamiento, la naturaleza y composición del diluyente, el grado de dilución de los monómeros, la temperatura y el tiempo de reacción [1]. La

manipulación de estos parámetros permite, en cierta forma, controlar la morfología del material resultante.

2.4.2.1 Influencia del grado de entrecruzamiento

En primer lugar, el grado de entrecruzamiento se define de acuerdo con la siguiente relación:

$$\text{Grado de entrecruzamiento [\%]} = \frac{\text{mol o masa de agente entrecruzante}}{\text{mol o masa total de mezcla de monómeros}} * 100$$

El incremento en la cantidad de agente entrecruzante a expensas de una disminución en la concentración de los monómeros en la mezcla de reacción, lleva a una disminución en el tamaño de poro de la estructura, lo cual se ve reflejado en un incremento del área superficial [17].

El efecto que tiene el agente entrecruzante en la formación de la estructura porosa de una resina de intercambio está en concordancia con el mecanismo de formación de poros explicado anteriormente. Es así que entre mayor sea la cantidad de entrecruzante en la mezcla de reacción, mayor será el grado de entrecruzamiento de las cadenas de polímero disueltas en las etapas tempranas de la polimerización; esto lleva a una separación de fase temprana. Debido al alto grado de entrecruzamiento, los núcleos de polímero precipitados exhiben un bajo grado de hinchamiento, así mismo, su velocidad de polimerización y su capacidad para captar otras cadenas de polímero es lenta. Como resultado el diámetro promedio de los clústeres formados se reduce, llevando a la formación de pequeños vacíos o intersticios entre los mismos, lo cual termina con la disminución del tamaño promedio de poro.

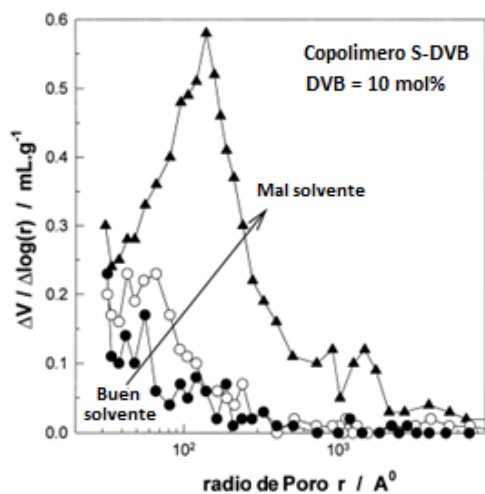
En el caso de las resinas de intercambio macroporosas (resinas basadas en S-DVB) el contenido de agente entrecruzante puede llegar a ser hasta del 20% [18].

2.4.2.2 Influencia de la naturaleza y concentración del diluyente

La formación de polímeros macroporosos se encuentra estrechamente ligada con la separación de los núcleos de polímero (separación de fase) debido a su solubilidad limitada en la mezcla de polimerización. La separación de fase es función tanto de la

habilidad del porógeno para disolver los núcleos de polímero que crecen durante la reacción, como del grado de entrecruzamiento empleado. Cuando la cantidad de agente entrecruzante utilizada en la síntesis permanece constante, el tiempo en el cual ocurre la separación de fase es dependiente únicamente del tipo y composición del diluyente utilizado [13].

En general, entre menor sea la capacidad del porógeno empleado para disolver el copolímero que se obtiene en la polimerización, mayor es el tamaño medio de los poros formados en la estructura. La Figura 2-6 muestra el efecto del diluyente en la distribución de tamaño de poro obtenida para resinas de S-DVB [17]. Para este sistema, el ciclohexanol es un solvente pobre en comparación con el tolueno, cuya habilidad para disolver polímeros derivados de estireno es excelente. Un incremento en la capacidad para solubilizar por parte del porógeno (adición de tolueno a ciclohexanol) resulta en una marcada disminución del tamaño de poro en la resina.



Tomado de Okay (2000)

Figura 2-6. Influencia del solvente en la distribución de tamaño de poro para resinas de poli(estireno-co-divinilbenceno).

Condiciones: $v_2^{\infty} = 0,30$, DVB = 10%, Diluyente = Tolueno (●),
ciclohexanol – tolueno (○), Ciclohexanol (▲)

Resulta evidente en este punto que la estructura de un polímero es susceptible de ser reordenada al introducir en ella moléculas de un solvente orgánico. Dependiendo de la fuerza relativa de las interacciones solvente-solvente, polímero-polímero y polímero-

solvente, un solvente puede ser absorbido dentro de la red de polímero permitiendo el movimiento y rotación de la misma. Este fenómeno se conoce como plastificación y se evidencia cuando el polímero pasa de ser un material rígido, sólido a uno más suave y blando. Un solvente absorbido que puede interactuar favorablemente con las cadenas de polímero, solvatarlas y separarlas se conoce como buen solvente termodinámico. De forma análoga, un mal solvente es aquel que no puede interactuar con las cadenas de polímero fácilmente [13].

Es importante mencionar que la habilidad de un solvente para disolver cierto sistema de polímeros no puede ser estimada fácilmente sin experimentación, razón por la cual el efecto del solvente en la porosidad global de una resina es ampliamente empírico. No obstante, el parámetro de solubilidad (δ) es una medida útil, desde el punto de vista termodinámico, para intuir la compatibilidad entre materiales. La diferencia entre los parámetros de solubilidad del diluyente (δ_1) y el polímero (δ_2), expresada como $(\delta_1 - \delta_2)$ o su cuadrado $(\delta_1 - \delta_2)^2$ se utiliza para representar el poder de solvatación del diluyente en la formación de la red polimérica. De acuerdo con la teoría de *Hildebrand*, la solubilidad de un polímero en un solvente se favorece cuando $(\delta_1 - \delta_2)^2$ se minimiza. En el caso del copolímero S-DVB, cuyo δ_2 es $18.6 \text{ (MPa)}^{1/2}$, un diluyente con un valor cercano es un buen solvente o agente de solvatación (tolueno con $\delta_1=18.2 \text{ (MPa)}^{1/2}$), y un diluyente con el cual $(\delta_1 - \delta_2)^2 \gg 0$ (como el bencil alcohol con $\delta_1 = 24.7 \text{ (MPa)}^{1/2}$) es un mal solvente [17]. En la Tabla 2-3 se presenta una recopilación de algunos de los solventes utilizados en la preparación de copolímeros S-DVB [13], [14], [17].

Los cambios generados en la distribución del tamaño de poro en una resina, debido a la naturaleza del solvente empleado, pueden ser explicados a partir del mecanismo de formación de poros. Cuando un buen solvente se utiliza durante la síntesis, la separación de fases ocurre en etapas tardías de la polimerización, de tal manera que el solvente compite con los monómeros en el proceso de solvatación de los glóbulos de polímero; de esta forma, el crecimiento de los núcleos de polímero se desacelera, la polimerización en la solución se promueve y las cadenas de polímero que se van formando están sujetas a una baja probabilidad para la adsorción de los pre-glóbulos. Como resultado, los poros del polímero generados por el uso de un buen solvente exhiben microglóbulos más pequeños, los cuales producen una distintiva reducción en el tamaño de poro.

Tabla 2-3. Diluyentes utilizados en la síntesis de copolímeros de estireno (S-DVB)

Buenos Solventes	δ [MPa] ^{0,5}	Malos Solventes	δ [MPa] ^{0,5}
<i>Hidrocarburos Aromáticos</i>		<i>Alcoholes Alifáticos</i>	
Benceno	18,8	Metanol	29,7
Tolueno	18,2	Etanol	26,0
Xylenos	18,0	2-Etilhexanol	19,4
<i>Hidrocarburos Clorados</i>		<i>Hidrocarburos Alifáticos</i>	
1,2-Dicloroetano	20,1	Hexano	14,9
Cloroformo	19,0	Dodecano	6,2
<i>Éteres Cíclicos</i>		<i>Otros</i>	
Tetrahidrofurano	18,6	Agua	47,9
Dioxano	20,5	Dietil éter	15,1
		Acido acético	20,7

En el caso en el que un solvente pobre se utiliza en el proceso de síntesis, la separación de fase ocurre en etapas tempranas de la polimerización cuando los núcleos de polímero precipitados están hinchados debido al monómero, el cual tiene un mayor poder de solvatación en comparación con el solvente. Debido a las altas concentraciones de monómero en los glóbulos, la velocidad de polimerización en los mismos es mayor que en la solución, por lo tanto, los núcleos crecen rápidamente. Así mismo, las cadenas de polímero que van creciendo en la solución están sujetas a una alta probabilidad de adsorción de glóbulos similares químicamente que van incrementando su tamaño.

El grado de dilución de los monómeros en la mezcla de reacción debida a la cantidad relativa de diluyente, en la misma, puede ser definido en términos de la fracción volumétrica de los monómeros en la mezcla de reacción (v_2^m) o en términos de la relación volumétrica entre el diluyente y los monómeros (r):

$$v_2^m = \frac{\text{volumen de monómeros}}{\text{volumen total mezcla de reacción (monómeros + diluyente)}}$$

$$r = \frac{\text{volumen de diluyente}}{\text{volumen total de monómeros}}$$

2.4.2.3 Influencia de la temperatura de polimerización

Un incremento en la temperatura de polimerización disminuye el diámetro de poro promedio en el monolito. En una polimerización en presencia de un agente precipitante (porógeno) iniciada térmicamente, el aumento de la temperatura incrementa la velocidad de descomposición del iniciador, de tal manera, que la cantidad de radicales libres disponibles en la solución es mayor. En consecuencia, el número de cadenas de polímero y el número de glóbulos que precipitan en la separación de fase es mayor. A una concentración constante de monómero y agente entrecruzante, una mayor cantidad de microglóbulos genera diámetros más pequeños en los núcleos de polímero, por lo tanto, los espacios vacíos entre glóbulos y clústeres se reducen.

2.4.2.4 Influencia del iniciador

La selección del iniciador influencia de manera importante la porosidad global en el monolito, ya que la velocidad de descomposición de cada iniciador es diferente a una temperatura dada. El uso de AIBN en lugar de peróxido de benzoílo resulta en un cambio en la distribución del tamaño de poro hacia poros más grandes, ya que la velocidad de descomposición del peróxido es cuatro veces menor en comparación con la del AIBN. El impacto que tiene el iniciador en la formación de poros puede explicarse en forma similar al impacto de la temperatura. Entre mayor sea la velocidad de descomposición del iniciador, mayor es la cantidad de cadenas de polímero que crecen en la solución, lo cual genera un mayor número de microglóbulos que precipitan y por lo tanto, los espacios vacíos entre ellos son más pequeños.

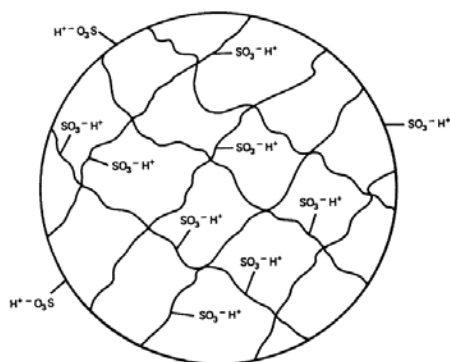
En cuanto a la concentración de iniciador en la reacción se tiene el mismo principio. El número de radicales libres en solución es proporcional a la cantidad de iniciador; entre mayor sea el porcentaje de iniciador, menor será el tamaño de poro promedio en la estructura.

2.5 Funcionalización

La etapa de funcionalización en una resina de intercambio corresponde al proceso mediante el cual se introduce un grupo funcional a la matriz polimérica. Sulfonar es uno de los métodos más comúnmente utilizados para modificar las propiedades superficiales del copolímero S-DVB con el fin de obtener ciertas características deseadas (capacidad de intercambio iónico) [19]. La introducción del grupo ácido sulfónico ($-\text{HSO}_3$) puede

llevarse a cabo utilizando diferentes agentes de sulfonación como el trióxido de azufre (SO_3) o sus derivados (óleum, ácido sulfúrico y algunos derivados halogenados del ácido sulfúrico). Así mismo, es posible utilizar diferentes procedimientos directos o indirectos, en procesos tipo *batch* o en continuo. En la Figura 2-7 se presenta un esquema de una resina de intercambio catiónico con una matriz cargada negativamente y con cationes intercambiables.

Durante el proceso de sulfonación ocurre una reacción de sustitución electrofílica, de tal forma que los grupos ácido sulfónico son incorporados a los anillos aromáticos. La mayoría de los productos comercialmente disponibles de resinas basadas en poliestireno se sulfonan hasta un nivel equivalente a aproximadamente un grupo ácido por unidad de monómero (S o DVB), lo cual corresponde a una sulfonación estequiométrica [12]. Así mismo, el grado de sulfonación, el cual determina la capacidad de intercambio iónico, puede ser controlado mediante el tiempo y la temperatura de reacción [20].



Tomado de Wheaton y Lefevre (2000)

Figura 2-7. Representación esquemática de una resina de intercambio catiónico

2.5.1 Agentes de sulfonación

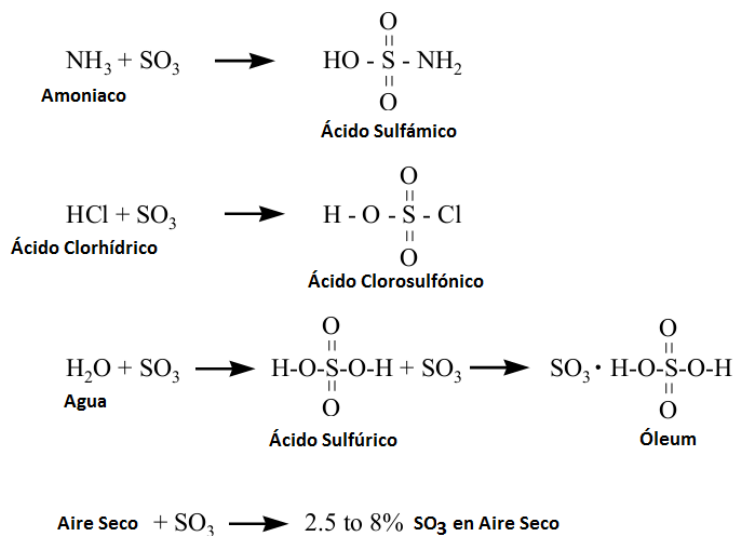
2.5.1.1 Trióxido de azufre

El trióxido de azufre es un reactivo electrofílico, altamente agresivo, que reacciona rápidamente con cualquier compuesto orgánico que contenga un grupo donador de electrones. Por otro lado, la sulfonación es un proceso difícil de realizar a escala industrial debido a que la reacción se caracteriza por ser demasiado rápida y altamente exotérmica, llegando a liberar aproximadamente 380 kJ/Kg de SO_3 que reacciona [21].

La mayoría de los compuestos orgánicos forman un carbonizado negro al contacto con SO_3 puro debido a la rápida evolución de la reacción, por esta razón, es esencial contar

con un medio de enfriamiento efectivo de la masa de reacción que permita evitar las altas temperaturas que promueven las reacciones colaterales y la formación de subproductos indeseados. Igualmente, es de vital importancia contar con un control preciso de la relación molar entre el SO_3 y el compuesto orgánico a sulfonar, puesto que cualquier exceso del primero -naturaleza altamente reactiva- contribuye a la aparición de reacciones indeseadas. A escala comercial se requiere tanto equipos como instrumentación especializada para realizar un control adecuado de la cantidad de SO_3 involucrado en la reacción y de la remoción del calor generado en la misma.

Históricamente, el problema de la alta reactividad del SO_3 ha sido manejado mediante la dilución del mismo o la formación de complejos que permitan moderar la velocidad de reacción. Comercialmente, los agentes de dilución o de formación de complejos incluyen amoníaco (ácido sulfámico), ácido clorhídrico (ácido clorosulfónico), agua o ácido sulfúrico (ácido sulfúrico u óleum) y aire seco (mezcla SO_3 /aire). La Figura 2-8 presenta la química de formación asociada en cada caso. Para todos los agentes de sulfonación mencionados, el control de la relación entre el agente de sulfonación y la materia prima orgánica es de vital importancia para lograr la calidad deseada en el producto final.



Tomada de Foster (1997)

Figura 2-8. Químicas de formación para diferentes agentes de sulfonación

La selección del agente de sulfonación y del proceso de sulfonación depende de distintos factores como son: producto deseado y calidad requerida, capacidad de producción, disponibilidad, toxicidad y costo de reactivos y costo de la disposición de subproductos.

2.5.1.2 Óleum y ácido sulfúrico

Óleum y ácido sulfúrico concentrado corresponden a los reactivos más ampliamente utilizados en los procesos de sulfonación directa. En este caso, la reacción de sulfonación es una reacción de equilibrio en la que se forma agua como producto. Es importante mencionar que la sulfonación se detiene cuando la concentración del ácido sulfúrico cae a un 90% aproximadamente [21].

El óleum conocido también como ácido sulfúrico fumante consiste de una solución de trióxido de azufre en ácido sulfúrico del 100%. Normalmente la concentración de óleum se expresa en términos del contenido másico de SO_3 libre. Parte del SO_3 disuelto reacciona con ácido sulfúrico para formar otros compuestos, como por ejemplo el ácido disulfúrico ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$) [22]. El óleum se utiliza a escala industrial para contrarrestar la acción frenadora del agua, y en aquellos casos en los que el proceso es difícil, aún con la ayuda de calor. Cuando se sulfonan polímeros con óleum de 30-40% de SO_3 libre es necesario utilizar solventes que ayudan evitar la carbonización del producto deseado [23].

Tabla 2-4. Comparación entre propiedades de agentes de sulfonación

Factor	H_2SO_4	SO_3	Óleum
Velocidad de reacción	Baja	Instantánea	Alta
Calor de reacción	Requiere calor para completar la reacción	Fuertemente exotérmica	Altamente exotérmica
Extensión de la reacción	Parcial	Completa	Completa
Disponibilidad	Universal	-	-
Reactivo sin reaccionar	Substancial	Ninguno	Ninguno
Formación de subproductos	Baja	Extensiva en algunos casos	-
Viscosidad de la mezcla de reacción	Baja	Alta en algunos casos	Alta en algunos casos

El ácido sulfúrico es un ácido fuerte con características higroscópicas, oxidantes y al igual que el ion sulfato, es química y térmicamente estable. Su actividad como agente de

sulfonación depende de la concentración [24]. Cuando se utiliza en la sulfonación de polímeros se obtienen productos coloreados, insolubles e hinchables en agua.

En la Tabla 2-4 se presentan algunas propiedades para los principales agentes de sulfonación. Como puede observarse el ácido sulfúrico tiene propiedades realmente opuestas al trióxido de azufre, mientras el óleum tiene propiedades intermedias entre estos dos.

2.5.1.3 Ácido Clorosulfónico

El ácido clorosulfónico (ClSO_3H) es un reactivo costoso, corrosivo y de difícil manejo; además, libera ácido clorhídrico (HCl) durante la reacción de sulfonación, por lo tanto, se requiere el uso de equipo adicional en el proceso para hacer una adecuada disposición de este subproducto; por esta razón, el ácido clorosulfónico ha sido desplazado por el SO_3 en muchas aplicaciones industriales. En la sulfonación de polímeros con este agente es común el uso de solventes (hidrocarburos clorados) con el fin de minimizar la carbonización del producto final [23].

2.5.2 Cinética y mecanismo de reacción

Teniendo en cuenta que las resinas de intercambio iónico basadas en S-DVB, son matrices de naturaleza aromática, el mecanismo de reacción puede explicarse con base en este tipo de compuestos. La sulfonación de compuestos aromáticos es una reacción de sustitución electrofílica, reversible y que en su forma más sencilla puede considerarse un proceso de dos pasos. En primer lugar, un compuesto electrófilo (agente de sulfonación) se combina con un compuesto aromático para generar un complejo intermedio. Después, dicho complejo elimina un protón de tal forma que se estabiliza la estructura y se obtiene el producto sulfonado. En general, los compuestos aromáticos no sustituidos forman ácido sulfónicos con mayor facilidad que los hidrocarburos alifáticos [23].

En la Figura 2-9 se presenta el mecanismo de reacción para la sulfonación del benceno con ácido sulfúrico. Como puede observarse, el ácido sulfúrico requiere de un paso preliminar (a) por lo cual, la reacción es más lenta. El segundo paso (b) involucra el ataque del reactivo y el tercero (c) la remoción de protones. Finalmente, en el último paso (d) se da la formación del agua, que es la causante de la disminución en la velocidad de reacción. Estudios relacionados con el proceso de sulfonación utilizando ácido sulfúrico,

óleum o SO_3 han concluido que este último, en su forma monomérica, es el agente activo que actúa como especie reactiva.

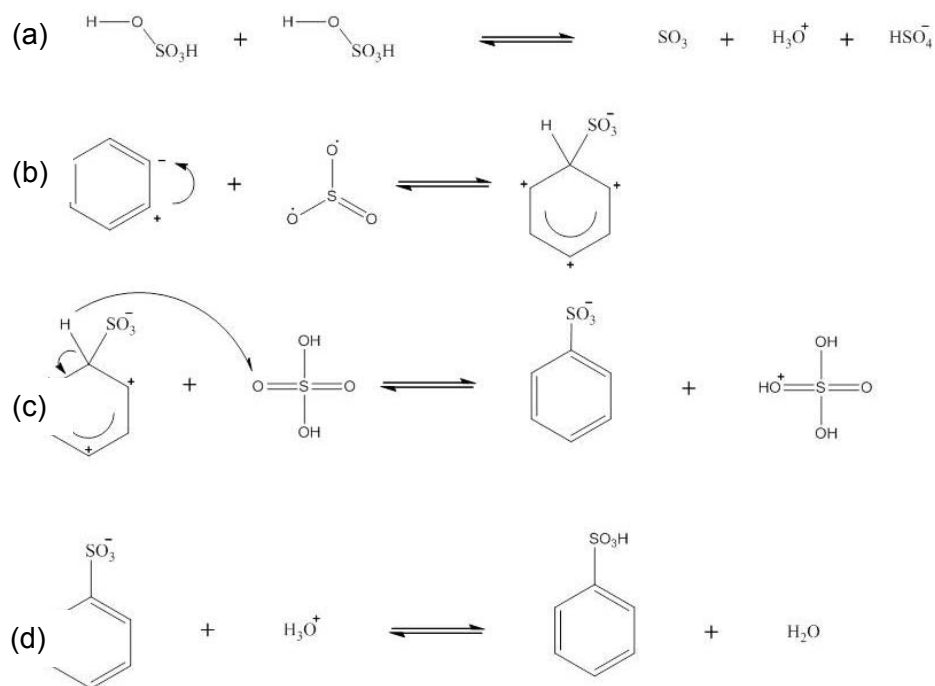


Figura 2-9. Mecanismo de reacción de la sulfonación de benceno con ácido sulfúrico

Por otro lado, del mecanismo de reacción se observa que el grupo ácido sulfónico que se sitúa en la superficie del anillo bencénico es atraído con la misma intensidad por los seis carbonos del mismo. Cuando el anillo está sustituido la influencia electrónica que ejercen los carbonos restantes depende del grupo o los grupos que se encuentren unidos a la estructura. Igualmente, esto afecta la cinética de reacción y la posición del nuevo sustituyente.

2.6 Estudios experimentales

Considerando que el objetivo del presente trabajo es producir una resina de intercambio catiónico, se realizó una revisión bibliográfica para identificar los procedimientos más comunes para la adecuación y tratamiento de reactivos y productos, así como los valores típicos de las condiciones de reacción. En Tabla 2-5 se presentan las condiciones empleadas en estudios enfocados en la síntesis del copolímero S-DVB y en la

Tabla 2-6 se presenta un resumen de las condiciones involucradas en el proceso de sulfonación o funcionalización de dicho copolímero.

2.7 Síntesis propuesta de una resina de intercambio

Como se ha mencionado anteriormente en el documento, la intención de este trabajo es realizar un aporte en la investigación en el campo de los internos catalíticamente activos mediante la producción de un empaque reactivo hecho en una resina de intercambio catiónico. Es claro que las resinas de intercambio son utilizadas como catalizadores en los procesos de destilación reactiva, razón por la cual resulta lógico seleccionar este material para la producción de un empaque para una columna de esta tecnología. Además, actualmente el grupo de Procesos Químicos y Bioquímicos de la Universidad Nacional está fortaleciendo la investigación en esta área mediante el desarrollo de proyectos enfocados en la obtención de ésteres vía RD. Teniendo en cuenta estas dos circunstancias el tema de los internos catalíticos ha ganado atención y resulta pertinente el desarrollo de estudios en el mismo.

En las reacciones de esterificación se utilizan resinas de intercambio catiónico macroporosas como catalizadores, por lo tanto, el proceso de síntesis del presente trabajo se enfoca en la obtención de una resina con estas características; para esto, se realizará la síntesis del copolímero estireno-divinilbenceno mediante un proceso de polimerización en masa, similar al llevado a cabo en la producción de monolitos, utilizando moldes con la forma geométrica deseada. La porosidad del copolímero se controlará mediante la naturaleza y concentración del diluyente seleccionado para la síntesis (Ver Capítulo 3). Así mismo, la funcionalización del copolímero se realizará mediante un proceso de sulfonación, lo que permitirá obtener una resina de intercambio catiónico.

Teniendo en cuenta que el desarrollo experimental para un trabajo de este tipo **no está reportado en la literatura**, se propuso realizar en forma paralela la síntesis de un empaque tipo monolito (cilindros con perforaciones) cuya geometría es más fácil de obtener con el fin de establecer el comportamiento del material (independientemente de la forma) en las diferentes etapas involucradas en el proyecto: síntesis, caracterización y evaluación. Esta metodología permite realizar ensayos para determinar el procedimiento más adecuado utilizando un empaque intermedio, y así producir un empaque estructurado con las mejores condiciones encontradas.

Tabla 2-5. Condiciones de síntesis para el copolímero S-DVB reportadas en la literatura

Estudio	Grado de Entrecruzamiento. [%]	Iniciador**	Temp. reacción [°C]	Tiempo reacción [h]	Diluyente		Tratamiento final	Ref.
					Diluyente	Grado de dilución [%]		
1	70 [†]	AIBN (3,7%mol)	60	8	Ciclohexanona, 2-Etil-Hexanol, Tolueno	100	Lavado con agua tibia y etanol. Extracción soxhlet con acetona	[25]
2	40, 60	BPO	90	30	n-Heptano (Hep), Tolueno (Tol), Mezclas Tol/Hep	150, 200, 250	Lavado con agua tibia y etanol.	[1]
3	15, 20, 40, 60	BPO	-	-	Éter de petróleo (EP), Ciclohexanona (CHN), Mezclas EP/ CHN	30 a 70	-	[20]
4	18 [*]	AIBN (1%mol)	65	24	Tolueno	50	Lavado con agua y acetona. Secado a 60°C.	[2]
5	7,5	BPO (0,1 - 0,2%)	60 - 80	-	Tolueno	100	-	[6]
6	25 - 55	BPO (0,5%)	85	8	n-Heptano	-	Lavado con agua caliente (65°C). Filtración a vacío, extracción soxhlet con acetona (6h). Lavado con metanol.	[26]

							Secado a vacío a 45°C (24 h).	
7	20	BPO (0,5 - 1,5%)	60 -80	1,5 - 6	Tolueno, n-Heptano	-	Lavados con metanol. Secado a 50°C.	[27]
8	5 - 20	BPO	65 - 90	3,5 - 24	Hexadecano	5%	Secado a 125°C (6h).	[28]
9	1 -12	AIBN (1%mol)	80	6	2-Etil-Hexanol	100%	Lavado con agua y metanol. Extracción con soxhlet (12h). Secado a vacío a 60°C.	[11]
10	50, 80, 100	AIBN (1,5%)	65 - 80	24	Tolueno, THF, Metanol, n- Hexano, DMF, CH ₃ CN, Clorobenceno	100%	Secado a vacío.	[15]
11	20 - 23	BPO (1%)	80	20	Éter de petróleo	-	Lavado con agua caliente, extracción con acetona (20 h). Secado a 110°C (20h).	[29]

*Porcentaje molar, **BPO: Peróxido de Benzoílo, AIBN: azobisisobutironitrilo

Tabla 2-6. Condiciones para la sulfonación de copolímeros basados en S-DVB reportadas en la literatura

Estudio	Solvente	Tiempo Hinchamiento [h]	Agente de Sulfonación	Temperatura Reacción [°C]	Tiempo Reacción [h]	Tratamiento Final	Ref.
1	1,2-Dicloroetano	24	Ácido sulfúrico concentrado	90	1	Dilución de la mezcla de reacción con agua. Filtración y lavados con agua.	[1]
2	Diclorometano	4	Ácido sulfúrico concentrado (95%, 98%)	75	-	Enfriamiento mezcla de reacción en baño de agua (4°C). Adición por goteo de agua desionizada a la mezcla de reacción. Filtración y lavado con agua desionizada. Secado a vacío a 40°C.	[7]
3	-	-	Ácido sulfúrico	100	8	Enfriamiento y lavados para remoción del ácido	[28]
4	-	-	Ácido sulfúrico concentrado (1:5 p/v)	100	2	Filtración y lavado con agua desmineralizada. Secado a 110°C.	[20]
5	-	-	Ácido sulfúrico concentrado (1:5 p/v)	98	2	La mezcla de reacción se vertió en agua desionizada fría (1:20 p/p). Lavados con agua desmineralizada hasta pH neutro.	[29]
6	1,2-Dicloroetano, Ácido acético	-	Ácido sulfúrico, sulfato de acetilo	50 - 100	1,5 - 24	Lavados con agua tibia. Extracción soxhlet con metanol (30 ciclos). Secado a 60°C.	[2]
7	Triclorometano	-	Ácido clorosulfónico	Ambiente	24	Lavados con metanol. Secado a vacío.	[30]

2.8 Referencias

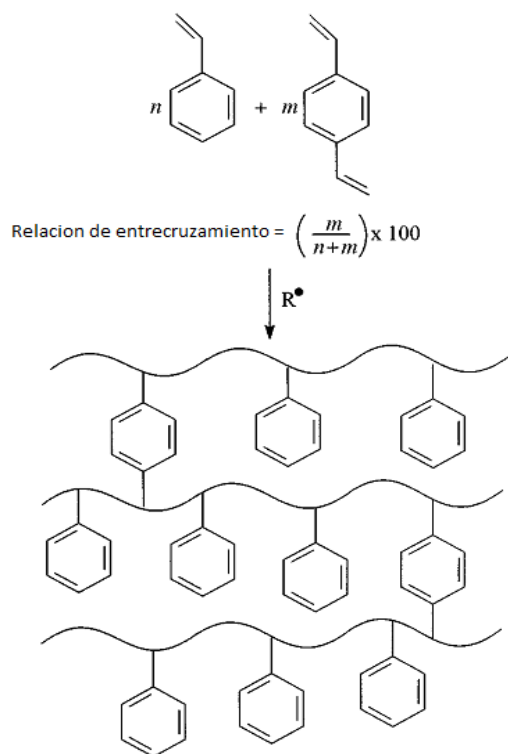
1. Coutinho, F.M.B., R.R. Souza, and A.S. Gomes, *Synthesis, characterization and evaluation of sulfonic resins as catalysts*. European Polymer Journal, 2004. **40**(7): p. 1525-1532.
2. Oliveira, A.J.B., et al., *How to maintain the morphology of styrene-divinylbenzene copolymer beads during the sulfonation reaction*. Materials Letters, 2005. **59**(8-9): p. 1089-1094.
3. Corain, B., M. Zecca, and K. Jeřábek, *Catalysis and polymer networks — the role of morphology and molecular accessibility*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2001. **177**(1): p. 3-20.
4. Packirisamy, S. and M. Biswas, *Synthetic Ion-Exchange Resins* 1984.
5. Okay, O., *Formation of Macroporous Styrene–Divinylbenzene Copolymer Networks: Theory vs. Experiments*. Journal of applied polymer science, 1999(74): p. 2181.
6. Kiatkamjornwong, S., et al., *Kinetic studies on styrene–divinylbenzene copolymerization by suspension technique*. Journal of applied polymer science, 2001. **82**(6): p. 1521-1540.
7. Toro, C.A., R. Rodrigo, and J. Cuellar, *Sulfonation of macroporous poly(styrene-co-divinylbenzene) beads: Effect of the proportion of isomers on their cation exchange capacity*. Reactive and Functional Polymers, 2008. **68**(9): p. 1325-1336.
8. Sajjadi, S., S.A.M. Keshavarz, and M. Nekoomanesh, *Kinetic investigation of the free-radical crosslinking copolymerization of styrene with a mixture of divinylbenzene isomers acting as the crosslinker*. Polymer, 1996. **37**(18): p. 4141-4148.
9. Nobre, C., et al., *Comparison of adsorption equilibrium of fructose, glucose and sucrose on potassium gel-type and macroporous sodium ion-exchange resins*. Analytica Chimica Acta, 2009. **654**(1): p. 71-76.
10. Oancea, A.M.S., C. Drinkal, and W.H. Höll, *Evaluation of exchange equilibria on strongly acidic ion exchangers with gel-type, macroporous and macronet structure*. Reactive and Functional Polymers, 2008. **68**(2): p. 492-506.
11. Howdle, S.M., et al., *Reversibly collapsible macroporous poly(styrene-divinylbenzene) resins*. Polymer, 2000. **41**(19): p. 7273-7277.
12. Sherrington, D.C., *Preparation, structure and morphology of polymer supports*. 1998, ChemComm.
13. Hart, M., et al., *Sulfonated poly(styrene-co-divinylbenzene) ion-exchange resins: acidities and catalytic activities in aqueous reactions*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2002. **182-183**: p. 439-445.
14. Gokmen, M.T. and F.E. Du Prez, *Porous polymer particles—A comprehensive guide to synthesis, characterization, functionalization and applications*. Progress in Polymer Science, 2012. **37**(3): p. 365-405.
15. Santora, B.P. and M.R. Gagné, *Porogenn and Cross-Linking Effects on the Surface Area, Pore Volume Distribution, and Morfology of Macroporous Polymers Obtained by Bulk Polimerization*. Macromolecules, 2001. **34**: p. 658-661.

16. *Chromatographic Science: Handbook of HPLC (Second Edition)*, ed. C.P.T.F. Group.
17. Okay, O., *Macroporous copolymer networks*. Progress in Polymer Science, 2000. **25**(6): p. 711-779.
18. Center, D.A. *DOW Ion Exchange Resins - Macroporous*. 2012; Available from: http://dowac.custhelp.com/app/answers/detail/a_id/435/~dow-ion-exchange-resins---macroporous.
19. Ergenekon, P., E. Gürbulak, and B. Keskinler, *A novel method for sulfonation of microporous polystyrene divinyl benzene copolymer using gaseous SO₂ in the waste air streams*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2011. **50**(1): p. 16-21.
20. Ahmed, M., et al., *Effect of porosity on sulfonation of macroporous styrene-divinylbenzene beads*. European Polymer Journal, 2004. **40**(8): p. 1609-1613.
21. Foster, N.C., *Sulfonation and Sulfation Processes*, Chemithon.
22. Müller, H., *Sulfuric Acid and Sulfur Trioxide*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, B. Elvers, S. Hawkins, and W. Russey, Editors. 1994: Germany. p. 635-700.
23. Aragón Guzmán, M.P. and A.M. Guachetá Rocha, *Sulfonación de una resina de estireno-divinilbenceno con SO₃ proveniente de óleum*, in *Departamento de Ingeniería Química y Ambiental*. 1999, Universidad Nacional de Colombia: Bogotá.
24. Gilbert, E.E., *Sulfonation and Sulfation*, in *Encyclopedia of Chemical Technology*, R.E. Kirk and D.F. Othmer, Editors. 1954: New York. p. 317.
25. Deleuzel, H., X. Schultze, and D.C. Sherrington, *Porosity analysis of some poly(styrene/divinylbenzene)beads by nitrogen sorption and mercury intrusion porosimetry*. Polymer Bulletin, 2000. **44**: p. 179-186.
26. Garcia-Diego, C. and J. Cuellar, *Synthesis of Macroporous Poly(styrene-co-divinylbenzene) Microparticles Using n-Heptane as the Porogen: Quantitative Effects of the DVB Concentration and the Monomeric Fraction on Their Structural Characteristics*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005. **44**(22): p. 8237-8247.
27. Gupta, D.C., A.G. Beldar, and R. Tank, *Suspension Copolymerization of Styrene and Divinylbenzene: Formation of Beads*. Journal of Applied Polymer Science, 2006. **101**: p. 3559-3563.
28. Mehrabani, A., M. Mehdi, and H. Hosseini, *Synthesizes of Ion Exchange Resins as MTBE Production Catalyst*. Pakistan Journal of Applied Sciences 2003. **3**(10-12): p. 703 - 709.
29. Malik, M.A., S.W. Ali, and I. Ahmed, *Sulfonated Styrene-Divinylbenzene Resins: Optimizing Synthesis and Estimating Characteristics of the Base Copolymers and the Resins*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010. **49**(6): p. 2608-2612.
30. Kunz, U., et al., *Improvement of active site accessibility of resin catalysts by polymer/carrier composites: development and characterisation of monolithic catalytic chromatographic reactors*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2001. **177**(1): p. 21-32.

3.Desarrollo experimental

En el presente capítulo se encuentra una descripción de la metodología propuesta para llevar a cabo la síntesis, caracterización y evaluación de una resina de intercambio catiónico con forma de empaque para una columna de destilación de reactiva, así como la presentación de los resultados obtenidos en cada etapa del proceso. Es importante aclarar que se sintetizaron dos tipos de empaque diferentes: el primero corresponde a una estructura tipo monolito (cilindros con perforaciones) y el segundo a un empaque estructurado (lámina corrugada). El empaque tipo monolito, que es una forma geométrica mucho más fácil de producir, se utilizó como un elemento intermedio para determinar las condiciones de reacción más adecuadas, tanto en la etapa de obtención del soporte polimérico como en la etapa de funcionalización del mismo para la obtención de la resina de intercambio. Este enfoque permitió reducir los ensayos experimentales requeridos para el desarrollo de las láminas del empaque estructurado.

En la primera parte del capítulo se presenta una descripción detallada del proceso de polimerización que se realizó para obtener el soporte polimérico basado en el copolímero estireno-divinilbenceno (S-DVB), lo cual es el paso inicial en la producción de una resina de intercambio. Se presentan las condiciones de reacción utilizadas y los moldes empleados para la obtención de los dos tipos de empaque anteriormente mencionados. Más adelante, se presenta la caracterización fisicoquímica del material sintetizado la cual incluye: determinación del área superficial y distribución de tamaño de poro, determinación de la estabilidad química y mecánica, análisis morfológico (SEM) y pruebas de hinchamiento. Por último, se presenta una descripción detallada del proceso de sulfonación que se realizó para la funcionalización del soporte polimérico lo cual es paso final en la producción de una resina de intercambio. Además, se muestran los resultados de una corrida cinética realizada para probar el desempeño catalítico de la resina producida.

EXPERIMENTACIÓN – SECCIÓN I**3.1 Obtención del copolímero basado en estireno – divinilbenceno****Figura 3-1. Polimerización de estireno y divinilbenceno**

La producción de una resina de intercambio catiónico involucra dos etapas principales: la obtención del copolímero o soporte polimérico y la funcionalización del mismo. Convencionalmente, la síntesis del copolímero involucra un proceso de polimerización en suspensión, en el cual una mezcla compuesta por monómero (estireno), entrecruzante (divinilbenceno) e iniciador (peróxido de benzoílo) se dispersa en forma de gotas en una fase acuosa inmiscible. Así mismo, cuando se busca producir una resina macroporosa, como es el caso de este trabajo, la fase de monómeros se modifica para incluir un diluyente o porógeno –compuesto soluble en el monómero pero no soluble en el copolímero formado-, el cual permite inducir un cambio en la morfología del material para generar una estructura porosa permanente [1]. Los poros que deja el diluyente después de ser volatilizado pueden llegar a ser de hasta varios cientos de Angstroms, lo que permite el acceso de grandes moléculas al interior de la estructura [2]. El proceso de

polimerización lleva a la formación de un copolímero constituido por una red infinita de moléculas de estireno y divinilbenceno entrecruzadas (Ver Figura 3-1).

En general, la reacción ocurre cuando el doble enlace del divinilbenceno reacciona; inicialmente esto es un fenómeno local acompañado por la formación de pequeñas partículas de microgel, después, las moléculas crecientes del copolímero que están disueltas en la solución se entrecruzan en una red infinita y el sistema alcanza el punto de gel. Si la polimerización se lleva a cabo en un recipiente -polimerización en masa y no en suspensión-, en este momento el copolímero se convierte en un monolito (gel blando) que llena el espacio disponible en el mismo. Finalmente, los comonómeros líquidos son consumidos y se obtiene un monolito con una estructura bastante rígida y bastante uniforme (Ver Figura 3-2). Lo anterior corresponde precisamente a la manera propuesta para obtener el empaque para una columna de destilación reactiva.



Figura 3-2. Polimerización en masa para obtención de monolitos

A continuación se presentan las condiciones del proceso de síntesis propuesto para obtener el copolímero basado en estireno-divinilbenceno (S-DVB).

3.1.1 Polimerización

3.1.1.1 Condiciones de Reacción

El primer paso en el proceso de síntesis de una resina de intercambio corresponde a la producción de la matriz polimérica. Como se mencionó en el Capítulo 2, es posible ajustar las diferentes variables involucradas en el proceso de polimerización con el fin de controlar en cierta manera las propiedades físicas y químicas del producto final. En este caso en particular, el proceso de síntesis está enfocado en la obtención de un soporte macroporoso, característica que puede ser controlada principalmente a partir del grado

de entrecruzamiento, el tipo y concentración del diluyente e iniciador utilizados durante la síntesis, así como por el tiempo y temperatura de reacción.

Con el fin de delimitar el proceso experimental, a partir de la información encontrada en la literatura y de los resultados obtenidos en algunos ensayos preliminares, se decidió investigar la influencia que tiene el tipo y concentración del diluyente en la mezcla de reacción y mantener en un valor constante las demás condiciones de reacción. A continuación se presentan algunos comentarios relacionados con las condiciones de reacción empleadas para llevar a cabo el proceso de polimerización:

- **Grado de entrecruzamiento:** De acuerdo con la información reportada en la literatura, las resinas de intercambio macroporosas basadas en el copolímero estireno-divinilbenceno (S-DVB) son fabricadas utilizando contenidos del agente entrecruzante superiores al 12% y cercanos al 20%. Por lo anterior, se decidió fijar el grado de entrecruzamiento en 15% (contenido de DVB real en la mezcla de isómeros disponible), el cual corresponde a un valor medio dentro del intervalo mencionado. Además, es importante mencionar que el valor exacto utilizado en productos comerciales, como es el caso de las resinas Amberlyst producidas por *Rohm and Haas Co.* (Dow Chemical) o las resinas Lewatit producidas por *Bayer*, hace parte de la tecnología desarrollada por el sector industrial y no se encuentra como información en la literatura abierta.
- **Concentración de iniciador:** Se seleccionó como iniciador de la reacción peróxido de benzoílo (BPO) y su concentración se fijó para todos los casos en un 1% relativo a la mezcla de monómeros. Como paso inicial, se realizó un estudio preliminar del efecto de la concentración del BPO en la mezcla de reacción sobre la velocidad de reacción y la apariencia del producto obtenido. Para esto se realizaron diferentes ensayos variando el contenido de iniciador en un intervalo entre 0,5% y 5% en una mezcla compuesta por estireno y DVB. Finalmente, se encontró que al utilizar un 1% de iniciador, la velocidad de polimerización era lo suficientemente rápida para obtener un producto estable, sin fisuras o defectos superficiales observables.
- **Tiempo de reacción:** Al realizar la síntesis del copolímero S-DVB en presencia de los diferentes solventes, la cinética de reacción disminuyó apreciablemente en comparación con los ensayos en ausencia de solvente. Para el desarrollo de este

trabajo el tiempo de reacción se fijó en 41 horas, ya que fue el tiempo en el cual se observó un copolímero con una estructura completamente sólida y rígida.

- **Temperatura de reacción:** De acuerdo con las recomendaciones encontradas en la literatura, la temperatura de reacción se fijó en 60°C, valor por encima de la temperatura de activación del iniciador y valor típico reportado en distintos estudios [3], [4], [5], [6], [7].
- **Naturaleza y concentración del solvente:** Teniendo en cuenta los resultados de la revisión bibliográfica en este tema, se planteó el uso de cuatro diferentes solventes (n-heptano, 2-etilhexanol, metanol y éter de petróleo) que han sido reportados por su uso en la producción de copolímeros S-DVB macroporosos; así mismo, se propuso evaluar la influencia que tiene su concentración en la mezcla de reacción a cuatro niveles diferentes (relaciones volumétricas solvente/monómeros de 1/1; 0,75/1; 0,5/1; 0,25/1).

En la Tabla 3-1 se presenta un resumen de las condiciones de reacción utilizadas en el proceso de polimerización.

Tabla 3-1. Condiciones de reacción para la obtención de la matriz polimérica

Variable	Reactivo Asociado	Definición	Valor
Grado de Entrecruzamiento*	Divinilbenceno	$\frac{\text{Masa DVB}}{\text{Masa total de monómeros}}$	15%
Concentración de Iniciador*	Peróxido de benzoílo	$\frac{\text{Masa BPO}}{\text{Masa total de monómeros}}$	1%
Concentración de Diluyente	n-Heptano		1/1
	2-etilhexanol	$\frac{\text{Volumen solvente}}{\text{Volumen total de monómeros}}$	0,75/1
	Metanol		0,50/1
	Éter de petróleo		0,25/1
Temperatura de reacción*		[°C]	60
Tiempo de reacción*		[h]	41

*Valores fijos a partir de las recomendaciones encontradas en la literatura y de los resultados de los ensayos preliminares.

3.1.1.2 Experimentos propuestos

Con el fin de identificar más fácilmente los diferentes copolímeros obtenidos al variar el tipo y concentración del solvente durante el proceso síntesis, se presenta en la Tabla 3-2 un resumen de los experimentos propuestos.

Tabla 3-2. Experimentos propuestos para la obtención de copolímeros basados en S-DVB

Solvente utilizado en la síntesis del copolímero S-DVB	Relación en volumen Solvente/S-DVB (r)	Nombre del copolímero obtenido
n-Heptano	0,25/1	S-DVB/HEP (0,25)
n-Heptano	0,5/1	S-DVB/HEP (0,5)
n-Heptano	0,75/1	S-DVB/HEP (0,75)
n-Heptano	1/1	S-DVB/HEP (1)
2-Etilhexanol	0,25/1	S-DVB/EH (0,25)
2-Etilhexanol	0,5/1	S-DVB/EH (0,5)
2-Etilhexanol	0,75/1	S-DVB/EH (0,75)
2-Etilhexanol	1/1	S-DVB/EH (1)
Éter de Petróleo	0,25/1	S-DVB/EP (0,25)
Éter de Petróleo	0,5/1	S-DVB/EP (0,5)
Éter de Petróleo	0,75/1	S-DVB/EP (0,75)
Éter de Petróleo	1/1	S-DVB/EP (0,1)
Metanol	0,25/1	S-DVB/Met (0,25)
Metanol	0,5/1	S-DVB/Met (0,5)
Metanol	0,75/1	S-DVB/Met (0,75)
Metanol	1/1	S-DVB/Met (1)

3.1.2 Materiales y métodos

3.1.2.1 Reactivos

Para preparar la mezcla de reacción se utilizó divinilbenceno (Aldrich, 80% mezcla de isómeros) y estireno grado técnico (PREFLEX S.A.). En el caso del estireno, el inhibidor fue retirado mediante una serie de lavados (3) con una solución acuosa de hidróxido de sodio al 10%p/p, tales lavados se repitieron hasta que la fase acuosa permaneció incolora y neutra. Después, el monómero fue secado con sulfato de sodio anhidro (Carlo Erba) y se mantuvo refrigerado a una temperatura por debajo de 10°C antes de ser manipulado. El DVB se utilizó sin ningún proceso de adecuación adicional. Además, se utilizó peróxido de benzoílo (Merck, 75%) como iniciador de la reacción. Por otro lado, se emplearon n-heptano (Merck, 99%), 2-etilhexanol (Merck, 99%), metanol (EM, 99,8%) y éter de petróleo (Merck, Corte de 40-60°C) como diluyentes en los copolímeros preparados.

3.1.2.2 Metodología

La obtención del copolímero S-DVB se llevó a cabo mediante un proceso de polimerización en masa utilizando dos procedimientos principales: con el objetivo de realizar la caracterización del material obtenido, se polimerizó en viales de vidrio que permitieron obtener una forma cilíndrica útil para establecer las condiciones de reacción más adecuadas, posteriormente, se realizaron los ensayos correspondientes a la polimerización para obtener la forma geométrica propuesta, es decir, un empaque (lámina corrugada) para una columna de destilación.

- ***Polimerización en viales***

Se utilizaron viales de vidrio con capacidad de 1 y 3 mL (Diámetros de 0,7 y 1 cm respectivamente). Antes de ser utilizados para la reacción, cada uno de los viales fue lavado y cubierto con una película de laca en la pared interior. Esta película, que cumplió el papel de desmoldante, se secó a temperatura ambiente durante 4 horas y después en un horno a 30°C durante 12 horas más. La mezcla de reacción compuesta por estireno (S), agente entrecruzante (DVB), peróxido de benzoílo (BPO) como iniciador, y uno de los diluyentes mencionados anteriormente se agitó, con ayuda de un vortex, durante 5 minutos antes de ser distribuida en cada uno de los recipientes.

Una vez la mezcla de reacción fue vertida en cada vial, se utilizó soldadura epóxica para pegar la tapa y así garantizar la hermeticidad del recipiente. De la misma manera, se permitió que la soldadura secase a temperatura ambiente durante 2 horas, tiempo después del cual los viales se colocaron en un horno a 60°C por 41 horas. Transcurrido el tiempo de reacción, se retiraron los viales del horno y se rompieron con el fin de obtener el copolímero, este material se lavó con etanol y agua tibia, y se secó en un horno a vacío (20 pulgadas de Hg) a 70°C durante 3 días. Es importante mencionar que se realizó un control de peso del contenido de cada recipiente para estimar las pérdidas del material por evaporación, no obstante, estas nunca superaron el 5%.

▪ ***Polimerización en moldes***

Para obtener el copolímero en la forma geométrica deseada, es decir, en forma de láminas corrugadas similares a las de un empaque estructurado la polimerización se llevó a cabo en moldes fabricados en distintos materiales como acero inoxidable, poliamida, polietileno y teflón (Ver

Tabla 3-3). En general los moldes fueron contruidos para producir láminas que pudieran ser utilizadas para empaacar una columna de hasta 2,5 pulgadas de diámetro, además como una primera aproximación al problema, para los moldes fabricados en acero, poliamida y polipropileno se utilizó la geometría de una lámina Mellapak 250y producida por Sulzer Chemtech (Ver Figura 3-3), lo que significa que en el diseño se conservaron la inclinación y el espaciamiento de los canales de flujo del producto comercial. Así mismo, para el molde fabricado en teflón se siguió el diseño de una lámina Gempak A1 producida por Glitsch, Inc. como la mostrada en la Figura 3-4.

En relación con la polimerización, al igual que en el caso anterior se aplicó una película de laca como desmoldante y la reacción se llevó a cabo en un horno a 60°C. Por otro lado, teniendo en cuenta que el diseño de los moldes no asegura que sean herméticos, con el fin de reducir las pérdidas del material por evaporación fue necesario iniciar la polimerización de la mezcla de reacción en un recipiente aparte y con tapa. En todos los

casos, unos minutos antes de que el sistema alcanzara el punto de gel (cambio de fase de líquido a gel-sólido) la mezcla de reacción se vertió en el molde, de esta manera se minimizaron las pérdidas



10

Figura 3-3. Empaque estructurado de Sulzer, Mellapak 250Y





Especificaciones: Área superficial específica: $250 \text{ m}^2/\text{m}^3$, Ángulo canal de flujo: 45°



Figura 3-4. Empaque estructurado de Glitsch, Gempak A1.

Especificaciones: Área superficial específica: $131 \text{ m}^2/\text{m}^3$, Diámetro equivalente: $0,03592 \text{ m}$ Ángulo canal de flujo: 45° , Factor de empaque: $30/\text{m}$ [8].

Tabla 3-3. Configuración de los moldes utilizados para la síntesis del copolímero en forma de láminas corrugadas

Molde	Material de Construcción	Geometría Utilizada		
	Acero inoxidable	Lámina 250y	Sulzer	Mellapak
	Poliamida	Lámina 250y	Sulzer	Mellapak
	Polietileno	Lámina 250y	Sulzer	Mellapak
	Teflón	Lámina Glitsch Gempak A1		

3.2 Caracterización del copolímero basado en estireno - divinilbenceno

Con el objetivo de identificar cuál de las diferentes formulaciones propuestas para la síntesis de la matriz polimérica es la más mejor o la más promisoría para producir una resina de intercambio catiónico, fue necesario realizar la caracterización fisicoquímica de los diferentes soportes obtenidos. Para esto se determinaron propiedades como área superficial, distribución de tamaño de poro, hinchamiento, estabilidad mecánica y química. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

3.2.1 Determinación área superficial y distribución de tamaño de poro

El área superficial y la distribución de tamaño de poro de los diferentes copolímeros se determinaron por adsorción de nitrógeno a 77K mediante el método BET (*Brunauer-Emmett-Teller*). Se utilizó un sortómetro QUANTACHROME modelo Autosorb-1 y los cálculos se realizaron en el software Autosorb V1.17®. La distribución de tamaño de poro se determinó usando el modelo BJH asumiendo una geometría de poro cilíndrica. Por otro lado, antes de cada experimento las muestras se desgasificaron a 110°C en condiciones de alto vacío y dependiendo de la composición de las mismas el tiempo de desgasificación varió entre 6 y 36 horas; de la misma manera, el tiempo de determinación de cada isoterma de adsorción varió entre 4 y 6 horas.

El material necesario para realizar la determinación del área superficial se sintetizó teniendo en cuenta los experimentos propuestos en la Tabla 3-2, así mismo se realizaron dos ensayos experimentales con el fin de verificar la repetibilidad y reproducibilidad de los resultados obtenidos. En el primer ensayo, para cada uno de los cuatro solventes se prepararon cinco cilindros de cada composición (80 cilindros en total) y luego se seleccionaron en forma aleatoria tres cilindros de cada composición y solvente (por ejemplo, para los copolímeros sintetizados con n-heptano se tomaron tres cilindros para una relación r de 1/1, otros tres para una relación r de 0,75/1, y así sucesivamente). Por otro lado, se repitió el proceso de síntesis bajo las mismas condiciones y nuevamente se midió el área superficial de los copolímeros obtenidos. Finalmente, se realizó el tratamiento estadístico de los datos experimentales.

3.2.2 Determinación estabilidad mecánica

Teniendo en cuenta que el objetivo principal de este trabajo es producir un empaque para una columna de destilación reactiva, es necesario determinar la estabilidad del mismo cuando se somete a fuerzas de compresión, por lo tanto, se realizaron ensayos de compresión en una máquina universal Shimadzu AG IS equipada con una celda de 5 kN, así mismo, se utilizaron probetas cilíndricas de superficies paralelas y dimensiones correspondientes a 18mm de alto y 13mm de diámetro.

3.2.3 Morfología

La morfología del material se observó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) en un microscopio FEI Quanta 200 en condiciones de alto vacío ($2,6 \times 10^{-6}$ torr), un potencial de 30kV y corriente de 250 μ A. Previo al análisis las muestras fueron cubiertas con polvo de oro para ajustar la conductividad.

3.2.4 Determinación estabilidad química

Teniendo en cuenta que una posible aplicación del material al ser convertido en una resina de intercambio es su uso como catalizador en reacciones de esterificación, se determinó la estabilidad química de los diferentes copolímeros en los componentes del sistema para la producción de acetato de isoamilo (ácido acético, alcohol isoamílico, acetato de isoamilo y agua). Para esto se colocó 1 g de copolímero en 40 mL de cada uno de los componentes durante 48 horas.

3.2.5 Determinación velocidad de hinchamiento

Se determinó la cinética de hinchamiento del copolímero en ácido acético y 1,2-dicloroetano, solventes propuestos como posibles agentes de dilución en la etapa de sulfonación. Igualmente, se midió la cinética de hinchamiento del copolímero en agua para identificar su comportamiento.

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Obtención de monolitos

Como se mencionó anteriormente para realizar la caracterización físico-química de los diferentes copolímeros sintetizados se obtuvieron una serie de cilindros ya que esta resultaba ser una forma geométrica útil para el desarrollo de las pruebas propuestas.

En la Figura 3-5 se presentan los resultados típicos para los copolímeros sintetizados utilizando éter de petróleo, es evidente que existe un cambio importante en la estructura del material al incrementar la concentración del diluyente. A bajas concentraciones como es el caso del copolímero S-DVB/EH (0,25) se observa una estructura completamente translúcida y uniforme que es consistente con la morfología de una resina tipo gel, más aún, en este caso el aspecto del copolímero es similar al obtenido sin utilizar ningún tipo de solvente por lo tanto es de esperarse que el área superficial sea baja. De igual manera, al incrementar la cantidad de solvente a concentraciones medias y altas se

observan cambios bastante notorios en la estructura del copolímero obtenido, el soporte S-DVB/EP(0,50) corresponde a un material semi-opaco y de color blanco, lo cual es consistente con una morfología mixta, mientras los soportes S-DVB/EP(0,75) y S-DVB/EP(1) son materiales completamente opacos y de un color blanco intenso lo que permite inferir que se trata de resinas macroporosas.

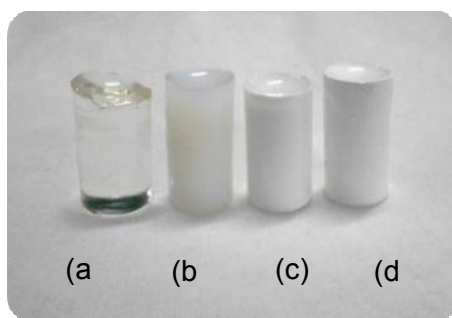


Figura 3-5. Copolímeros preparados para la etapa de caracterización.

a) S-DVB/EP (0,25), b) S-DVB/EP (0,50), c) S-DVB/EP (0,75), S-DVB/EP (1,0).
Condiciones: Diluyente = Éter de Petróleo, T = 60°C, t = 42 h, Iniciador = BPO (1%)

Es importante mencionar que al utilizar n-heptano y 2-etilhexanol como diluyentes se obtuvo un comportamiento similar para los copolímeros obtenidos, de tal forma que con el incremento en la concentración del solvente en la mezcla de reacción los materiales pasaron de ser translucidos a opacos. Por el contrario, al utilizar metanol como diluyente independientemente de la concentración, se obtuvieron cilindros blancos y opacos.

3.3.2 Obtención de láminas corrugadas

La obtención de láminas corrugadas para la fabricación del empaque estructurado se llevó a cabo mediante la polimerización del sistema S-DVB en moldes con diferentes características. La construcción de tales moldes puede considerarse un proceso iterativo ya que a partir de los resultados experimentales fue necesario hacer modificaciones y mejoras en el diseño de los moldes con el fin de solucionar gradualmente los problemas identificados en cada caso. A continuación se presenta una descripción detallada de cada uno de los moldes utilizados y de las ventajas y desventajas que se encontraron en cada uno.

- ***Molde fabricado en acero inoxidable.***

El primer molde utilizado en el proceso de polimerización se construyó en acero inoxidable, y está compuesto por dos piezas principales, una tipo macho y una tipo hembra, cada una de las cuales posee el relieve de una lámina corrugada (Ver Figura 3-6). En el caso de la pieza hembra, el bloque con la forma de la lámina fue soldado a un marco metálico, cuya función es proveer el volumen necesario para contener la mezcla de reacción. Por otro lado, el sistema de cierre del molde involucra el uso de un empaque y una serie de tornillos ubicados en la parte más externa de las piezas formando una especie de “U” cuadrada. Así mismo, el llenado del molde se realiza por la parte superior del mismo y se encuentra abierto a la atmósfera.

Al comenzar con los ensayos experimentales utilizando el molde metálico se encontraron una serie de inconvenientes. En primer lugar, el espesor del material obtenido dependía fuertemente del espesor del empaque utilizado y del torque aplicado a cada uno de los tornillos en el momento de cierre puesto que esto era una actividad manual. En segundo lugar, fue difícil encontrar un empaque comercial común que resultara inerte a la mezcla de reacción, es así que en las pruebas realizadas con caucho, silicona, y vitón se observó una especie de cristalización del empaque después de la reacción lo que no permitió que se reutilizara. Desde el punto de vista químico, esto sucedió porque las moléculas que componen tales empaques poseen un gran número de dobles enlaces capaces de reaccionar con los componentes de la mezcla de reacción. Finalmente, se obtuvieron mejores resultados al utilizar teflón.

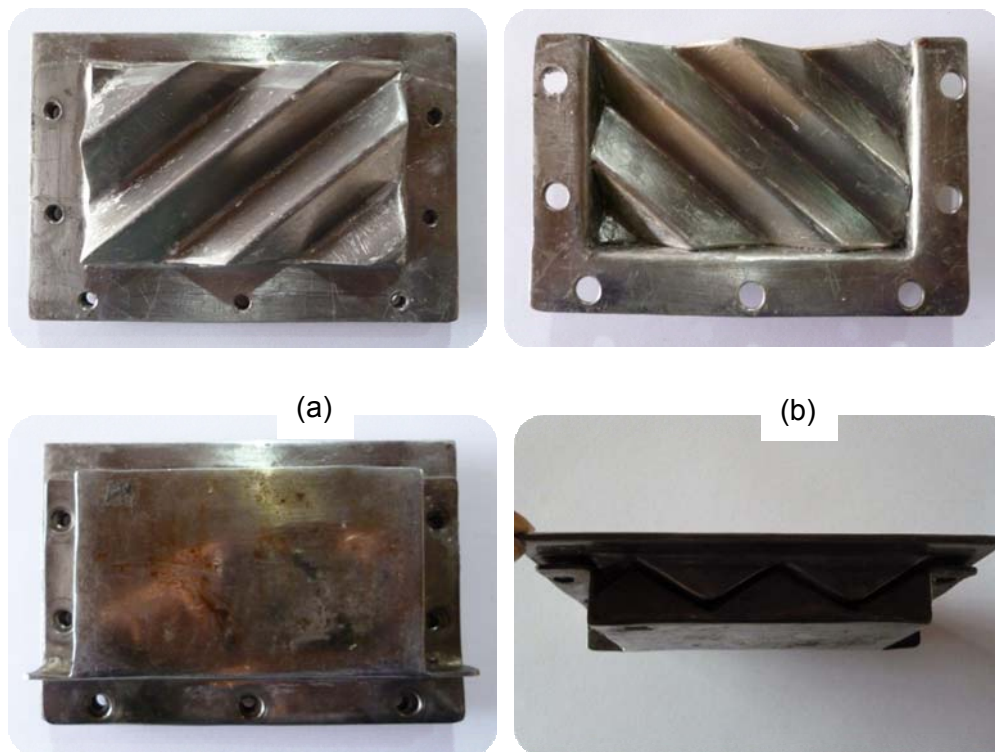


Figura 3-6. Molde para polimerización fabricado en acero inoxidable (a) Lámina corrugada (macho), (b) Lámina corrugada (hembra), (c) Vista frontal molde, (d) Vista lateral molde

Otro inconveniente importante se relaciona con la evaporación del material durante la polimerización debido a la presencia de la ranura localizada en la parte superior la cual permaneció abierta durante la reacción (Ver Figura 3-6d). Así mismo, es de mencionar que al llenar el molde por dicha ranura no se garantizó el desalojo del aire y las láminas obtenidas presentaron una serie de burbujas en su superficie.

Por otro lado, se presentaron algunos problemas de adherencia mecánica por parte del material polimérico en los pequeños intersticios presentes en la base de la pieza hembra (Ver Figura 3-6b), como resultado de que esta no era una parte única sino la unión de dos piezas por medio de soldadura. Este problema se considera como uno de los más serios ya que a pesar de que el copolímero tomara la forma deseada no fue posible retirarlo del molde sin romperlo.

En resumen, al examinar el comportamiento del molde en los ensayos experimentales fue evidente la necesidad de realizar algunas modificaciones, por lo tanto, se propuso que el siguiente prototipo fuera un molde cerrado, sin empaque y fabricado en una sola pieza (sin soldadura).

▪ ***Molde fabricado en poliamida.***

En este caso el molde está compuesto por dos partes principales: una base (pieza tipo hembra), una tapa (pieza tipo macho), y cada una tiene en relieve la forma de una lámina corrugada. Por otro lado, para garantizar que el material no se evaporara durante la polimerización la unión de las dos piezas mencionadas forma una especie de caja completamente cerrada dentro de la cual se encuentra el espacio suficiente para contener la mezcla de reacción y así producir una lámina de 2mm de espesor. En la Figura 3-7 se presentan los detalles de la configuración del molde.

En relación con el sistema de llenado, en este caso un volumen establecido de la mezcla de reacción se coloca en la base del molde, luego al colocar la tapa ejerciendo cierta presión el aire y el exceso de la mezcla son desalojados del interior mediante el canal cuadrado y las líneas de desfogue ubicadas en la parte superior de la base (Ver Figura 3-7c). En este caso no es necesario el uso de un empaque en el proceso de cierre.

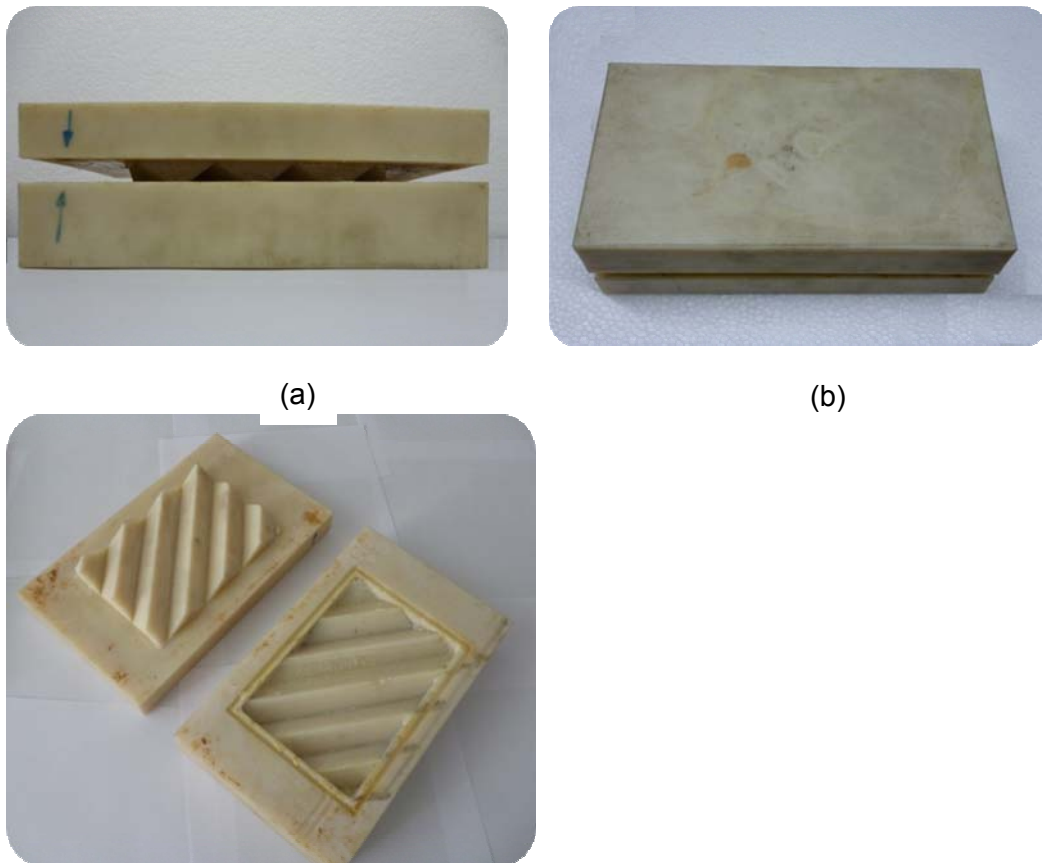


Figura 3-7. Molde para polimerización fabricado en poliamida, (a) Vista de frente, (b) Vista superior, (c) Tapa y Base.

Los ensayos experimentales realizados con el molde hecho en poliamida permitieron detectar ciertas fallas en el diseño propuesto. En primer lugar, a pesar de que la base del molde fue elaborada a partir de una pieza única de material (no hubo soldadura) con el objetivo de evitar la polimerización en los puntos de unión, las paredes internas de la base se construyeron en ángulos rectos de tal forma que el copolímero se adhirió mecánicamente a las esquinas. Igualmente, se utilizaron ángulos rectos en las superficies onduladas o corrugadas del molde. Estas dos situaciones hicieron que el proceso de desmoldeo fuera complejo y en la mayoría de los casos no fue posible recuperar el copolímero obtenido debido a su ruptura.

Por otro lado, es importante mencionar que la selección del material de construcción se realizó con base en las recomendaciones provistas por el fabricante (excelente dureza,

durabilidad), no obstante, este no resultó completamente inerte al sistema de reacción, por lo tanto se presentó un problema de adherencia adicional debido a la presencia de reacciones no deseadas. Los problemas de adherencia mencionados mostraron la necesidad de contar con algunas manijas que permitieran realizar una fuerza adecuada al momento de abrir el molde.

En conclusión, los ensayos experimentales mostraron la necesidad de modificar el diseño del molde de tal forma que el nuevo prototipo fuera fabricado en un material diferente, con superficies corrugadas de bisel redondeado, paredes con un ángulo de desmoldeo y algún tipo de sistema de apertura (manijas, ranuras).

▪ ***Molde fabricado en polietileno***

Con el objetivo de identificar un posible material de construcción para el nuevo prototipo se realizaron en el laboratorio algunos ensayos preliminares y a partir de los resultados obtenidos se seleccionó polietileno como una alternativa.

El diseño global del molde es similar al descrito anteriormente para el molde fabricado en poliamida, sin embargo, se implementaron las modificaciones propuestas. Primero, los bordes de las superficies corrugadas fueron suavizados (radios redondeados), y a las paredes internas de la base del molde se les aplicó un ángulo de 3° sobre la vertical para facilitar el proceso de desmoldeo, con estas acciones se evitó la presencia de ángulos rectos. Así mismo, se incluyeron dos ranuras sobre cada una de las paredes laterales externas del molde para facilitar su apertura. Adicionalmente, para ayudar en el proceso de desmoldeo se realizó una modificación en la base del molde de tal manera que se permitió que la pieza sólida con la forma de lámina pudiera ser removida de su marco al ejercer cierta presión.

Al igual que en los casos anteriores se probó el desempeño del molde mediante una serie de ensayos experimentales para obtener el copolímero S-DVB. A pesar de que las mejoras hasta este punto permitieron que el desmolde del copolímero fuera más sencillo, se detectaron algunos inconvenientes. En primer lugar, la forma de llenado no era efectiva puesto que se requería de un exceso importante de la mezcla de reacción para que al cerrar el molde a presión no queden burbujas de aire o espacios vacíos. Además, de alguna manera el calentamiento continuo del molde y su efecto en las tensiones

internas del polietileno, llevó a que las dimensiones originales fueran cambiando ligeramente hasta el punto en que las piezas no encajaron más. De acuerdo con el fabricante se requería utilizar placas de mayor grosor para contrarrestar este efecto.

Considerando los resultados y las fallas encontradas en este caso se propuso construir un nuevo molde en un material diferente, con un sistema de llenado distinto y en el cual la lámina de copolímero formada no tuviera que ser retirada de una “caja”, es decir, que quedara mucho más accesible.

▪ ***Molde fabricado en teflón.***

Teniendo en cuenta que el teflón es un material ampliamente reconocido por sus propiedades antiadherentes y por ser inerte frente a la mayoría de compuestos químicos, se propuso como material de construcción para el nuevo prototipo. En la Figura 3-8 se presenta el desarrollo logrado en este caso.

El molde está compuesto por 5 piezas principales: dos placas de teflón que fueron maquinadas con la forma de una lámina corrugada y se encuentran fijas a dos placas metálicas mediante tornillos, un marco/empaque en teflón permite contener la mezcla de reacción y controlar el espesor de la lámina producida, una tapa en teflón con un sistema de guías que permite mantener el sistema cerrado y un embudo en teflón que facilita el llenado del molde en forma homogénea y sin dejar burbujas de aire.

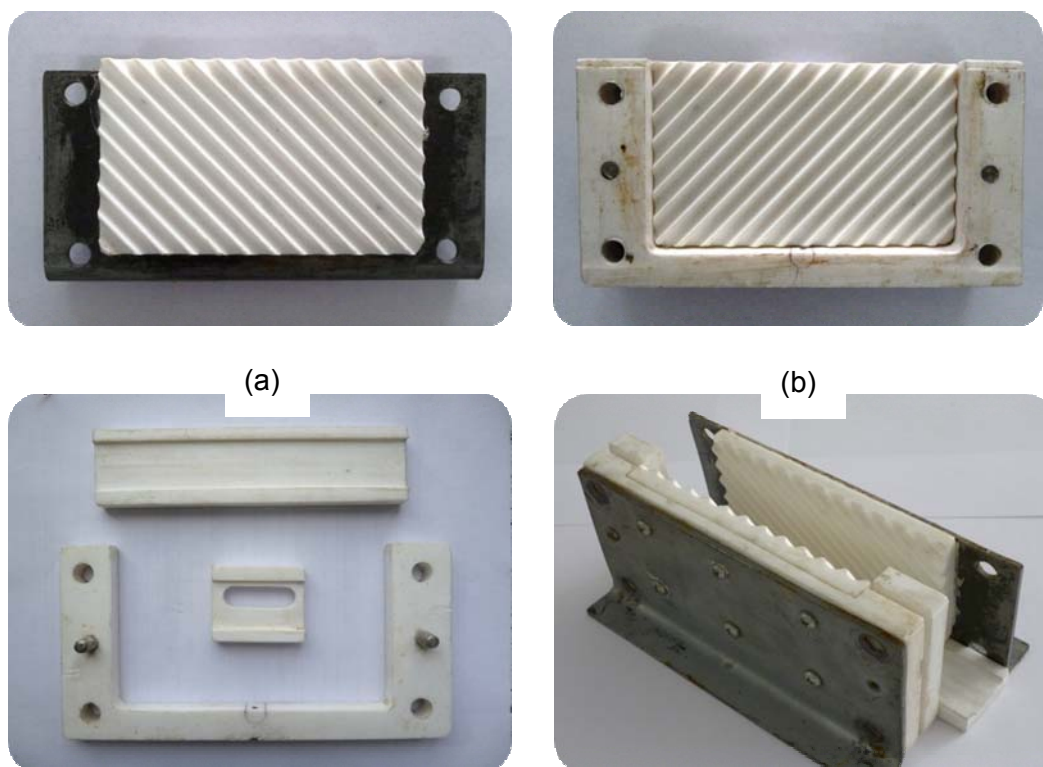


Figura 3-8. Molde fabricado en teflón (a) Lámina corrugada (Macho), (b) Lámina corrugada (macho), (c) Tapa, embudo p (c) ado y marco/empaque, (d) Molde vista fi (d)

En este caso se observa que la placa actúa como pieza hembra y en la cual se encuentran las ondulaciones sobresale un poco del marco que la rodea, esta característica permite que al desarmar el molde después de una reacción la lámina de copolímero obtenida sea fácilmente accesible (Ver Figura 3-8d). Por otro lado, en relación con el sistema de cierre es importante mencionar que el marco en teflón con forma de “U” cuadrada actúa como sello, adicionalmente, una serie de tornillos localizados en las esquinas de las placas metálicas permiten hacer el ajuste final. A diferencia del molde fabricado en acero en esta ocasión se utilizaron tornillos con cabeza de rosca y cierre con mariposas. En cuanto al sistema de apertura, la base de las placas metálicas (patas) actuó como manija.

Los resultados experimentales al utilizar este molde fueron comparativamente los más satisfactorios, los problemas de adherencia física debidos al diseño mecánico fueron

minimizados y se obtuvieron varias láminas con la forma geométrica deseada. En la Figura se presenta un ejemplo del material sintetizado.



Figura 3-9. Copolímero S-DVB en forma de lámina corrugada

3.3.3 Área superficial y tamaño del poro

En la Figura y la Tabla 3-4 se presenta un resumen de los resultados obtenidos en la determinación del área superficial (método BET) y la distribución de tamaño de poro (método BJH) a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno, para los diferentes copolímeros sintetizados al variar el tipo y concentración de diluyente en la mezcla de reacción.

En la Figura se observa que al utilizar como diluyentes n-heptano, 2-etilhexanol y éter de petróleo el efecto obtenido al variar la concentración de los mismos es similar, es así que en todos los casos para concentraciones altas y medias ($r=1/1$ y $r=0,75/1$) se obtuvieron las mayores áreas superficiales con valores cercanos a $50 \text{ m}^2/\text{g}$. Es importante mencionar que la diferencia en el área superficial obtenida para estas dos concentraciones no es realmente significativa, lo que lleva a sospechar que la estructura interna de los copolímeros puede ser similar, hecho que de forma cualitativa se puede relacionar con la apariencia del material obtenido, cilindros blancos y opacos en todos los casos (Ver Figura 3-5) y de forma cuantitativa con la distribución de tamaño de poro. En la Tabla 3-4 se observa que para estas relaciones de solvente se obtuvieron en todos los casos materiales meso- y macroporosos, con tamaños de poro entre $50 - 800 \text{ Å}$ y valores promedio entre $150 - 160 \text{ Å}$ aproximadamente.

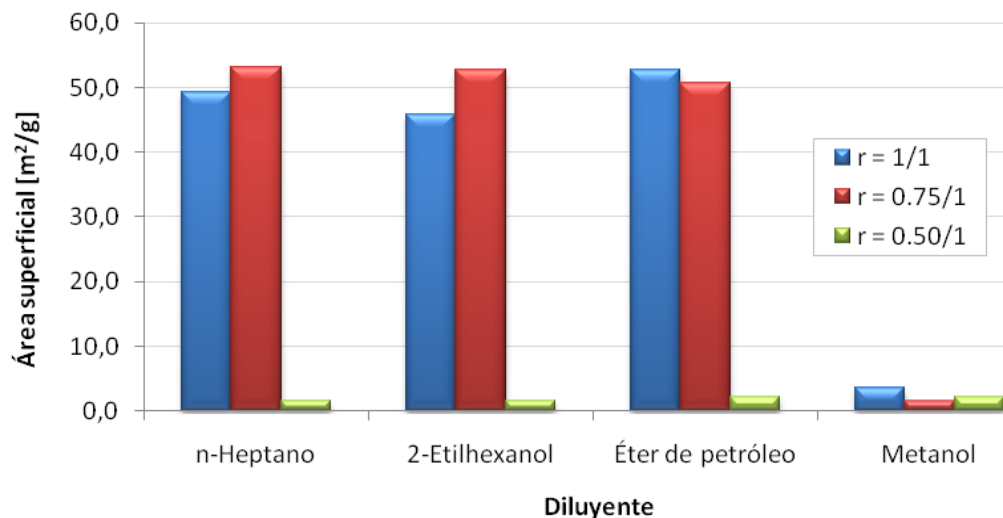


Figura 3-10. Área superficial BET para los diferentes copolímeros basados en el sistema S-DVB

Por otro lado, en la Figura se observa un cambio notorio en los resultados al incrementar la concentración de los tres solventes mencionados desde una relación baja ($r = 0,5/1$) a una media ($r = 0,75/1$) pasando de valores de área superficial tan pequeños como $2 \text{ m}^2/\text{g}$ a $50 \text{ m}^2/\text{g}$ aproximadamente. Este cambio permite inferir que con el aumento de la concentración de solvente se presentó algún tipo de modificación importante en la estructura de los copolímeros. Cualitativamente se observó un cambio en la apariencia del material pasando de cilindros semi-opacos y semi-blancos a cilindros opacos y de color blanco intenso. Igualmente, para los copolímeros sintetizados con relaciones bajas de solvente no se encontró una distribución de tamaño de poro, lo que lleva a pensar que corresponden a sólidos no porosos o con algunos macroporos.

En el caso en el que se empleó metanol como diluyente independientemente de la concentración utilizada los valores de área superficial son realmente bajos y no superan los $4 \text{ m}^2/\text{g}$. Anteriormente se mencionó que la apariencia de los copolímeros obtenidos en este caso fue de cilindros blancos y opacos, lo que lleva a pensar que se obtuvo una estructura macroporosa en la cual se tienen macroporos de gran tamaño que generan un área superficial muy pequeña.

Tabla 3-4. Área superficial y Tamaño de poro

Solvente / Concentra- ción	Á r e a	Tipo de porosi- dad	Tamaño de poro
	s u p e r f i c i a l [m ² /g]		I n t e r v a l o [Å]
r - t e p t e r c	4 9 , 3 0	Meso- y macro poros	9 0 - 7 0 0 6 0
	5 3 , 2 1	Meso- y macro poros	- 8 0 0
	1 6 1	Meso- y macro poros	> 3 0

2 - E t i l r e x a r c l	4 5 , 9 2	Meso- y macro poros	No hay distribución
	5 2 , 7 8	Meso- y macro poros	
	1 , 6 1	Meso- y macro poros	No hay distribución
	5 2 , 6 8	Meso- y macro poros	
É t e r c e			
p e t r ó l e o	5 0 , 7 0	Meso- y macro poros	
	2 , 2	Meso- y macro	No hay distribución

	4	poros	
	3	Meso-	
	,	y	No hay
	6	macro	distribució
	4	poros	n
M e t e r c l	1	Meso-	
	,	y	No hay
	6	macro	distribució
	3	poros	n
	2	Meso-	
	,	y	No hay
	1	macro	distribució
	8	poros	n

Los resultados anteriores se pueden analizar en función del mecanismo de reacción y de los parámetros de solubilidad de los diferentes diluyentes utilizados, en la Tabla 3-5 se presenta una recopilación de los mismos. Los valores de δ_1 muestran que todos los diluyentes se consideran, en mayor o menor medida, malos solventes para el sistema S-DVB, por lo cual se esperaba que en todos los casos se obtuvieran estructuras meso- y macroporosas.

Desde un punto de vista teórico, entre menor sea la capacidad del diluyente para disolver el copolímero formado (valores de $(\delta_1 - \delta_2)^2 \gg 0$) mayor es el tamaño medio de poro y menor es el área superficial del material final debido a que durante la polimerización la

separación de fase ocurre en etapas más tempranas generando núcleos más grandes con mayor probabilidad de adsorber glóbulos para aumentar su tamaño y por lo tanto incrementar el tamaño de poro formado. Considerando este fenómeno, al observar las diferencias $(\delta_1 - \delta_2)^2$ calculadas para los diluyentes utilizados se observa que en el caso del metanol el valor de este parámetro es mucho mayor en comparación con los demás solventes, lo que muestra que su capacidad para disolver el copolímero S-DVB formado durante la polimerización es tan baja que se espera la formación de poros muy grandes (macroporos), situación que está en acuerdo con los resultados experimentales.

Tabla 3-5. Parámetros de solubilidad de Hildebrand

Diluyente	Tipo de Diluyente	δ_1	$(\delta_1 - \delta_2)^2$	Ref.
		[MPa] ^{0,5}	[MPa]	
n-Heptano	Hidrocarburo alifático	15,3	10,89	[9]
Éter de petróleo	Hidrocarburo alifático	14,4	17,64	[9]
2-Etilhexanol	Alcohol alifático	19,4	0,64	[10], [6]
Metanol	Alcohol alifático	29,7	123,21	[10], [6]
Sistema Polimérico	Tipo de Sistema	δ_2		
S-DVB	Copolímero	18,6	-	[10], [6]

Al examinar las diferencias $(\delta_1 - \delta_2)^2$ calculadas para los demás solventes se observa que los valores son similares, por lo cual no es de extrañarse que el comportamiento en los resultados también sea similar. En este punto podría decirse que tal vez al utilizar relaciones de dilución mayores, como es el caso de los estudios reportados por [11] sería factible observar un efecto o diferencia más significativa en el área superficial y tamaño de poro de los copolímeros sintetizados; no obstante, es importante aclarar que para el presente trabajo no se utilizaron relaciones mayores puesto que el generar demasiada área superficial va en detrimento de la estabilidad mecánica del material, lo cual en este caso particular es un factor clave considerando que se quiere producir un material de empaque que al ser colocado en un lecho debe ser capaz de resistir los esfuerzos mecánicos; además, los valores obtenidos para el área superficial están en concordancia

con productos comerciales como es el caso de la resina *Amberlyst 35* ($50\text{m}^2/\text{g}$), *Amberlyst 70* ($53\text{m}^2/\text{g}$) [12] [13].

Como se mencionó para el desarrollo del presente trabajo el área superficial y la resistencia mecánica son dos variables claves en la selección de las condiciones de reacción, específicamente en la escogencia del diluyente utilizado para la síntesis del copolímero, y considerando los resultados negativos (baja área superficial) obtenidos al utilizar metanol como solvente, se decidió descartarlo como posible agente porógeno y no se consideró en las demás pruebas de caracterización.

3.3.4 Estabilidad mecánica

Después de realizar la determinación del área superficial se evaluó la resistencia mecánica mediante una prueba de compresión, para los copolímeros sintetizados con n-heptano, 2-etilhexanol y éter de petróleo. En la Figura 3-11, Figura 3-12 y Figura 3-13 se presentan los resultados para cada solvente en forma individual y en la Figura 3-14 se presenta un resumen de los resultados con el fin de tener una mejor apreciación global.

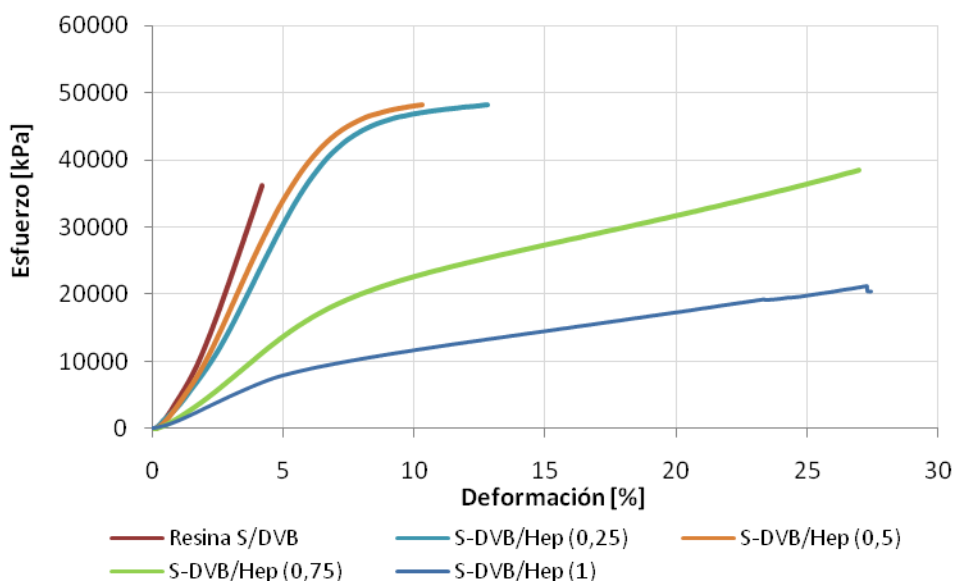


Figura 3-11. Resultados de la prueba de compresión (Esfuerzo vs. Deformación) para el sistema S-DVB y n-heptano

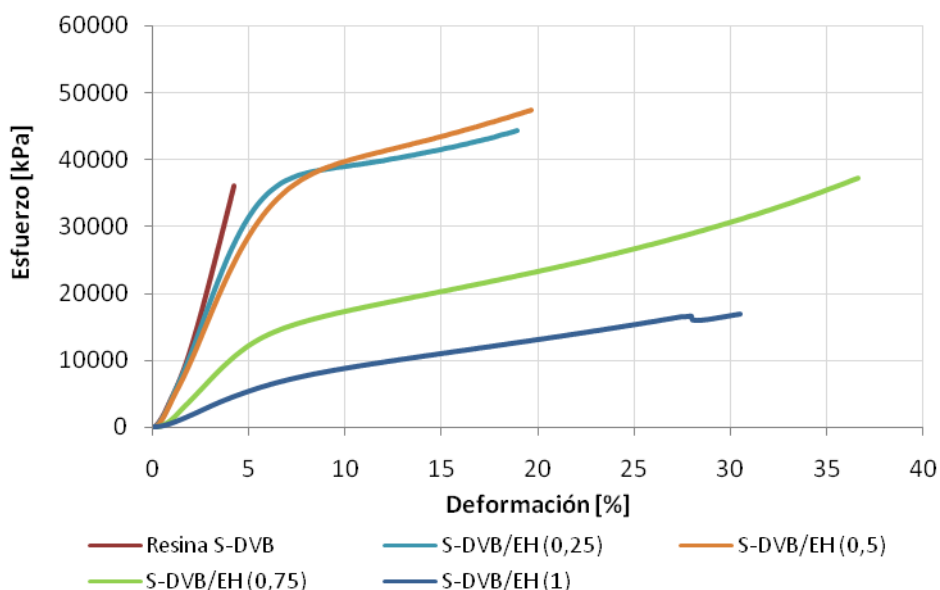


Figura 3-12. Resultados de la prueba de compresión (Esfuerzo vs. Deformación) para el sistema S-DVB y 2-etilhexanol

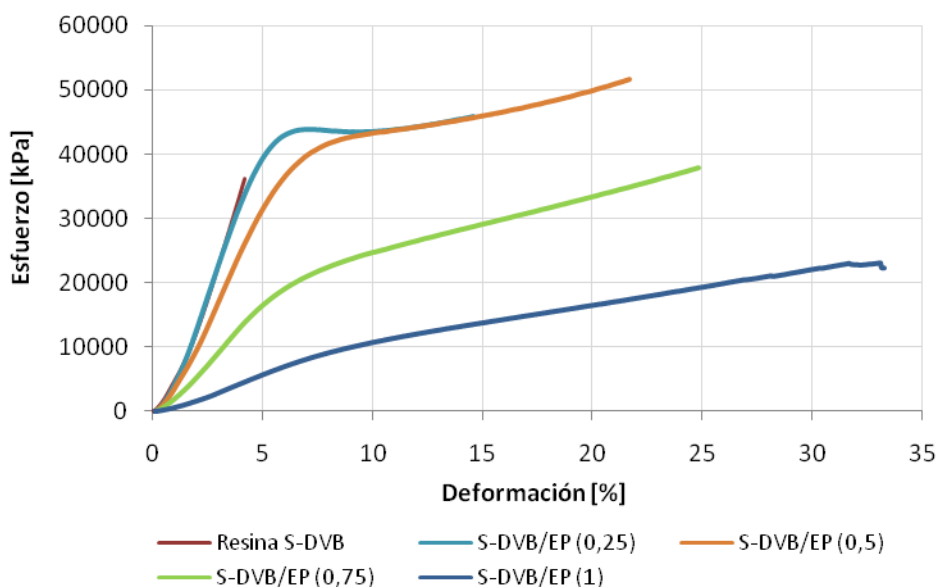


Figura 3-13. Resultados de la prueba de compresión (Esfuerzo vs. Deformación) para el sistema S-DVB y éter de petróleo

En la Figura 3-14 se observa que en todos los casos, independientemente del diluyente utilizado, la resistencia mecánica cambia apreciablemente con el incremento en la concentración del solvente, más aún es posible identificar tres grupos de curvas claramente diferenciados de acuerdo con la concentración de solvente empleada. Es así

que para concentraciones bajas ($r = 0,25/1$ y $r = 0,5/1$) se observan curvas con pendientes bastante inclinadas, lo que indica que para estas formulaciones se obtuvieron materiales que se deforman elásticamente en un amplio intervalo de esfuerzos; igualmente, para los copolímeros sintetizados con concentraciones medias de solvente ($r = 0,75/1$) la pendiente de las curvas es menos pronunciada lo que muestra que la región en la cual se presenta una deformación elástica es menor y los materiales se deforman plásticamente en un amplio intervalo de esfuerzos. Así mismo, para el último grupo de curvas correspondiente a los copolímeros sintetizados con altas concentraciones de diluyente ($r = 1/1$) se observa que la pendiente de tales curvas es mucho menor, por lo cual la región en la cual los materiales se deforman plásticamente es mucho mayor en comparación con la región en la cual se deforman elásticamente. Es importante aclarar, que una deformación elástica no es una deformación permanente, por lo cual el material es capaz de regresar a su forma original una vez se retira la carga, por el contrario, una deformación plástica es aquella en la cual la deformación es irreversible.

Por otro lado, desde el punto de vista teórico, el comportamiento de las pendientes en las curvas de esfuerzo-deformación se puede interpretar en forma cualitativa de la siguiente manera: en el caso del material de base, es decir, de la resina S-DVB sintetizada sin solvente se obtuvo una curva de pendiente pronunciada típica para materiales duros pero frágiles, lo que quiere decir que es un material capaz de soportar grandes esfuerzos (fuerzas de compresión) antes de romperse sin sufrir casi deformaciones. En el caso de los copolímeros modificados con los tres solventes mencionados en bajas concentraciones, se obtuvieron curvas similares a las de materiales duros y resistentes, lo que quiere decir que estos copolímeros ofrecen oposición al cambio de forma o a la destrucción por acción de cargas. Así mismo, para los copolímeros sintetizados con relaciones medias y altas, se obtuvieron curvas con comportamientos similares a las de los materiales blandos y tenaces, lo que indica que estos copolímeros pueden ser deformados con la aplicación de cargas menores en comparación con los anteriores, sin embargo, oponen cierta resistencia a la ruptura (la deformación permite disipar energía y evitar la ruptura) [14], [15].

Considerando que en el presente trabajo se quiere producir una resina de intercambio que se utilice directamente como empaque en una columna de destilación reactiva es importante que esta sea resistente mecánicamente. Al examinar el comportamiento de

las curvas de esfuerzo-deformación para los diferentes copolímeros producidos y el valor de área superficial para los mismos es posible establecer cuáles son las formulaciones más promisorias para ser llevadas al proceso de funcionalización (sulfonación) y así obtener una resina de intercambio catiónico. A pesar de que los copolímeros sintetizados con bajas concentraciones de solvente tienen mejores cualidades mecánicas no son materiales con un área superficial significativa, por lo cual no se consideran como los mejores candidatos para ser sulfonados. En el caso de los copolímeros sintetizados con relaciones altas de solvente a pesar de tener áreas superficiales importantes, en términos de resistencia mecánica son los más fácilmente deformables, característica que no es favorable considerando la aplicación propuesta para el material final.

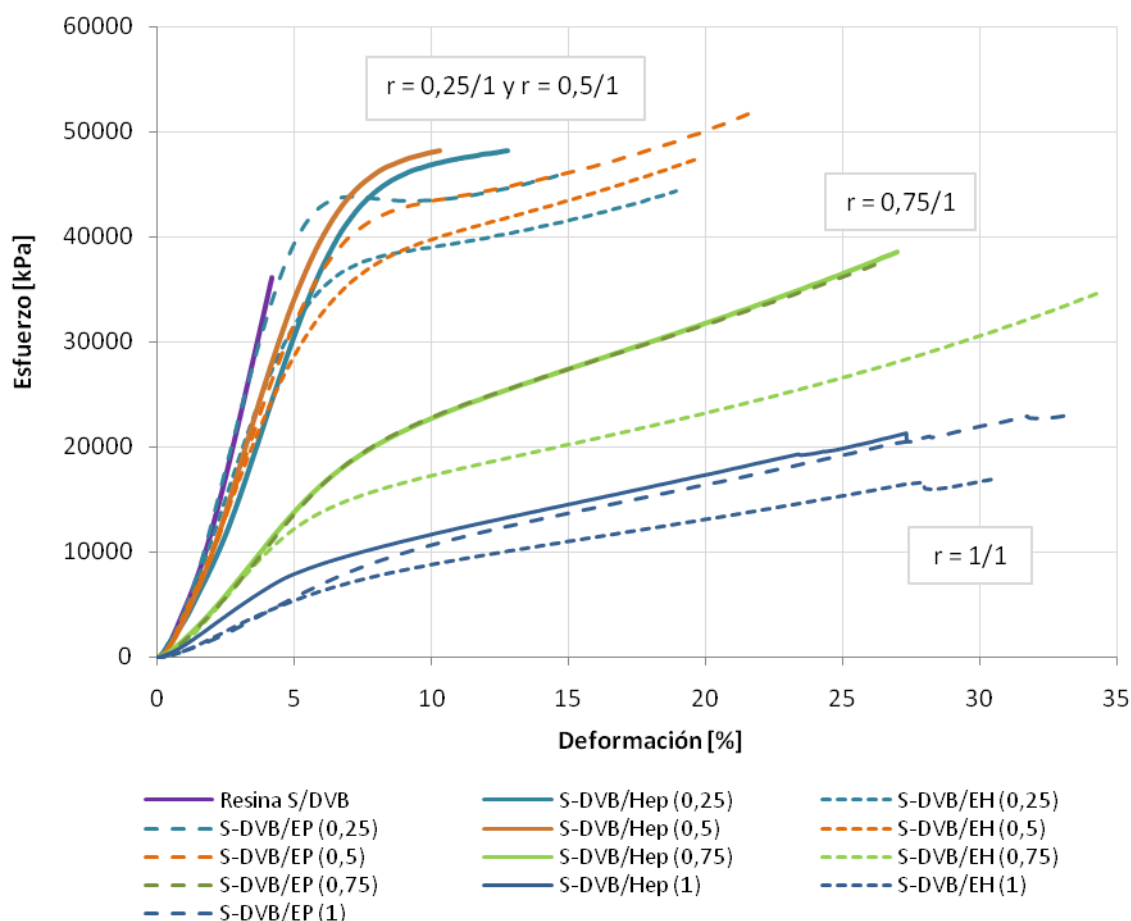


Figura 3-14. Resumen resultados pruebas de compresión (Esfuerzo vs. Deformación) para los diferentes copolímeros basados en S-DVB

Teniendo en cuenta que los copolímeros sintetizados con concentraciones medias de solvente ($r = 0,75/1$) tienen un área superficial significativa ($50 \text{ m}^2/\text{g}$ aproximadamente) y

mejores propiedades mecánicas comparativamente con aquellos sintetizados con más solvente ($r = 1/1$), es posible considerar a este grupo como el más adecuado para ser funcionalizado. Además, al examinar detalladamente los resultados obtenidos con cada solvente, se observa que el material menos resistente a la deformación es el obtenido al utilizar 2-etilhexanol como diluyente, mientras que el comportamiento para los copolímeros obtenidos al utilizar n-heptano y éter de petróleo es prácticamente idéntico. Entre estos dos materiales el factor decisivo es el área superficial, siendo ligeramente mayor en el caso en que se uso n-heptano como porógeno (53, 21 m²/g).

Por último, aunque ya se mencionó el razonamiento seguido para la selección del soporte polimérico más adecuado, es importante notar que todos los copolímeros soportan cargas muy superiores a la que podría ser una presión de operación, por ejemplo, los valores están muy por encima de la presión atmosférica (101.3 kPa), no obstante, se tiene conocimiento que al sulfonar cualquier material la resistencia se va a ver afectada, por lo tanto, es mejor seleccionar el copolímero con las mejores propiedades. En este trabajo en particular se busca un material que no se deforme con facilidad, puesto que la altura de lecho empacado (cantidad de catalizador) y las condiciones de flujo dependen de que se garantice la estabilidad en las dimensiones del material de empaque.

3.3.5 Morfología

Las características superficiales de los copolímeros sintetizados con n-heptano, 2-etilhexanol y éter de petróleo se observaron mediante análisis SEM, en la Figura 3-15, Figura 3-16, Figura 3-17 se presenta una comparación de los resultados obtenidos en cada caso para una magnificación de 2500x.

Estas imágenes revelan una gran diferencia en la estructura de los materiales a medida que se incrementa la concentración del diluyente utilizado durante la polimerización; por ejemplo, en el caso en el que se empleó n-heptano como diluyente se observa que para la menor concentración de solvente, es decir una relación de dilución de $r = 0,25/1$ se obtuvo una estructura formada por una especie de “fibras” o “hilos” muy organizados formando una capa de material densa o tupida, que es congruente con el resultado de baja área superficial y alta resistencia a la compresión.

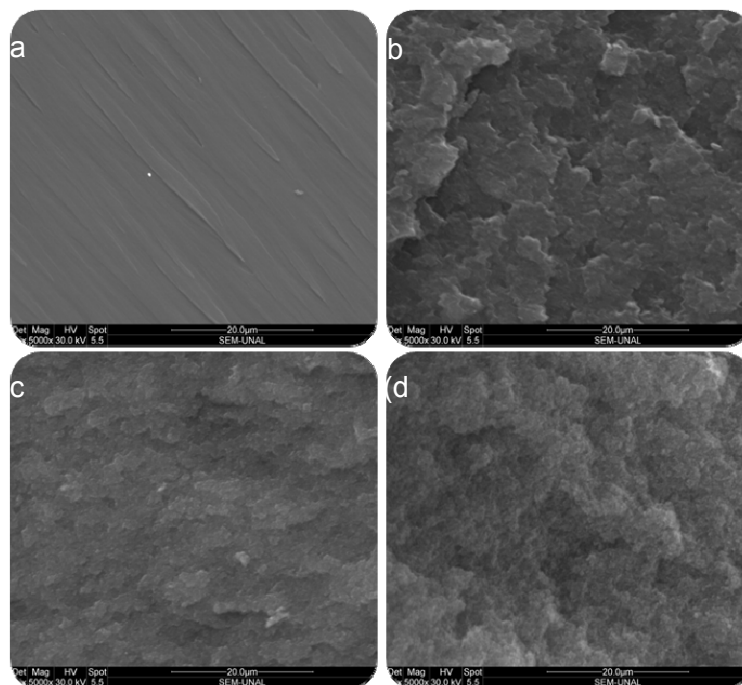


Figura 3-15. Micrografías SEM para el copolímero S-DVB sintetizado con n-Heptano. Magnificación SEM-5000x. (a) Copolímero S-DVB/Hep (0,25/1), (b) Copolímero S-DVB/Hep (0,5/1), (c) Copolímero S-DVB/Hep (0,75/1), (d) Copolímero H4 S-DVB/Hep (0,1/1).

Así mismo, al incrementar la relación de dilución a un valor de $r = 0,5/1$ se observa un cambio importante a nivel estructural, en este caso no hay presencia de fibras en su lugar se encuentra una estructura con una serie de aglomerados de borde escarpado. De la misma manera al incrementar la concentración del diluyente a valores de $r = 0,75/1$ y $r = 1/1$ la estructura parece estar formada por una especie de pequeños granos entre los cuales se encuentra cierto espacio vacío, situación que está de acuerdo con el mayor valor de área superficial y menor valor de resistencia mecánica encontrados. Las imágenes obtenidas para los copolímeros preparados con los otros dos diluyentes siguen una tendencia muy similar, pasando de una estructura altamente plana y lisa a una estructura de granos finos.

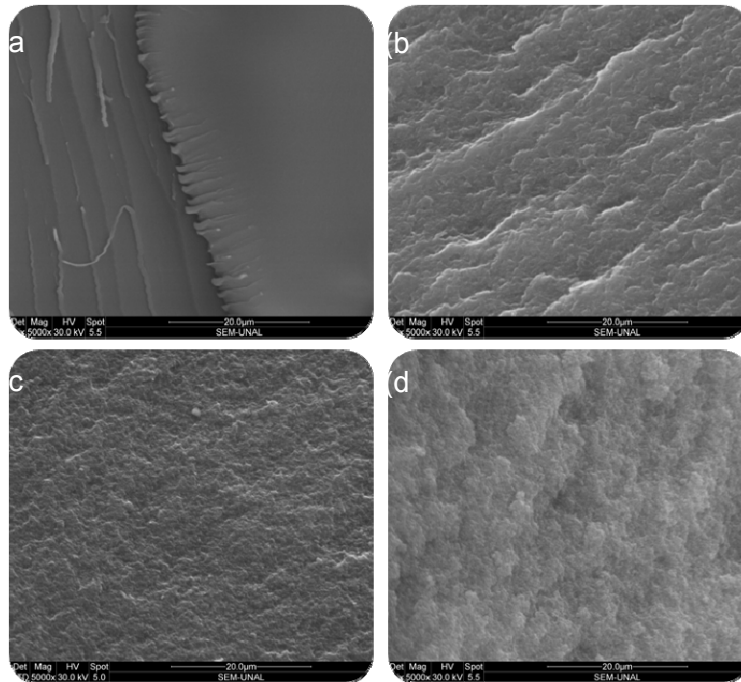


Figura 3-16. Micrografías SEM para el copolímero S-DVB sintetizado con éter de petróleo.

Magnificación SEM-5000x.

(a) Copolímero S-DVB/EP (0,25/1), (b) Copolímero S-DVB/EP (0,5/1), (c) Copolímero S-DVB/EP (0,75/1), (d) Copolímero S-DVB/EP (1/1).

A partir de las figuras mostradas y algunas otras que no se presentan en este documento se encontró que las imágenes de SEM pueden ser utilizadas para establecer en forma cualitativa el área superficial relativa que se podría obtener de acuerdo con la metodología propuesta en este trabajo (estructuras compuestas por granos finos formando una serie de aglomerados alcanzan áreas superficiales cercanas a $50\text{m}^2/\text{g}$).

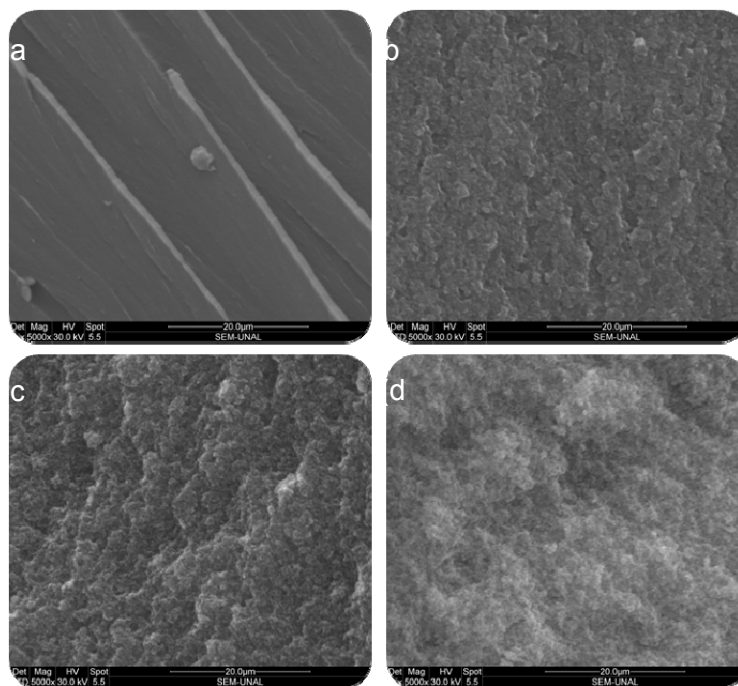


Figura 3-17. Micrografías SEM para el copolímero S-DVB sintetizado con 2-etilhexanol. Magnificación SEM-5000x. (a) Copolímero S-DVB/EH (0,25/1), (b) Copolímero S-DVB/EH (0,5/1), (c) Copolímero S-DVB/EH (0,75/1), (d) Copolímero S-DVB/EH (1/1)

3.3.6 Estabilidad química

Se determinó la estabilidad química de los copolímeros sintetizados con n-heptano, 2-etilhexanol y éter de petróleo en el sistema de componentes involucrados en la producción de acetato de isoamilo, es decir, alcohol isoamílico, ácido acético, acetato de isoamilo y agua. Los copolímeros permanecieron en contacto con estas sustancias por un periodo de 48 horas al final del cual se observó cierto hinchamiento del material, no obstante, la apariencia (color y forma) permaneció sin modificaciones. No se observó ningún tipo de degradación.

3.3.7 Velocidad de hinchamiento

Considerando que la siguiente etapa en el proceso de obtención de una resina de intercambio, después de sintetizar el soporte polimérico, corresponde al proceso de funcionalización se determinó la velocidad de hinchamiento para el copolímero sintetizado con n-heptano para una relación de dilución de $r = 0,75/1$, empleando dos solventes candidatos para llevar a cabo la sulfonación del material: 1,2-dicloroetano y ácido acético. Como se mencionó anteriormente el copolímero que corresponde a esta

formulación es el que posee mejores propiedades de área superficial y resistencia mecánica, razón por la cual se considera el soporte más adecuado para ser funcionalizado.

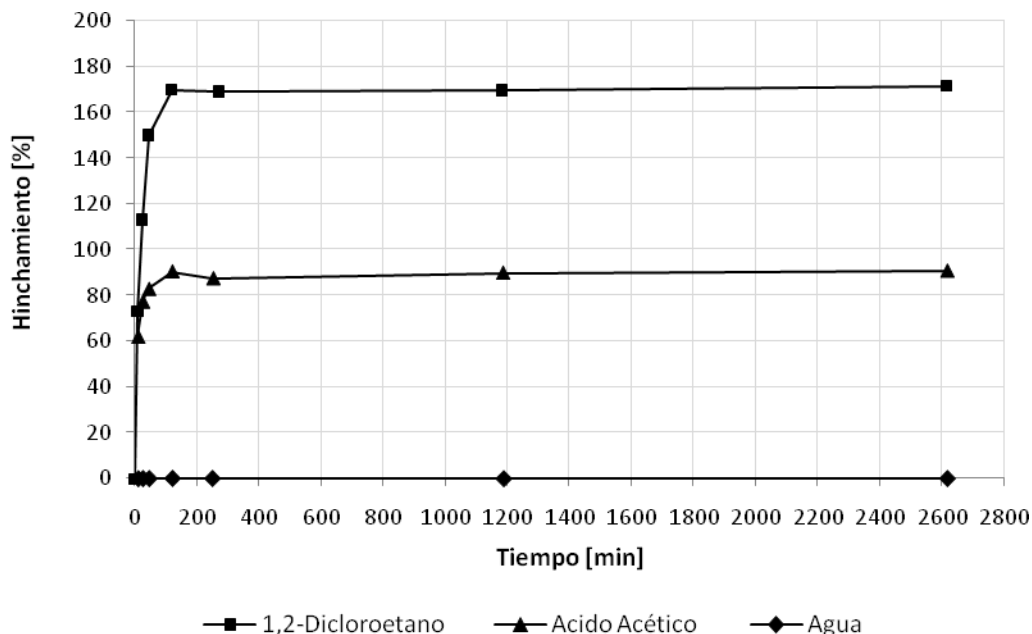
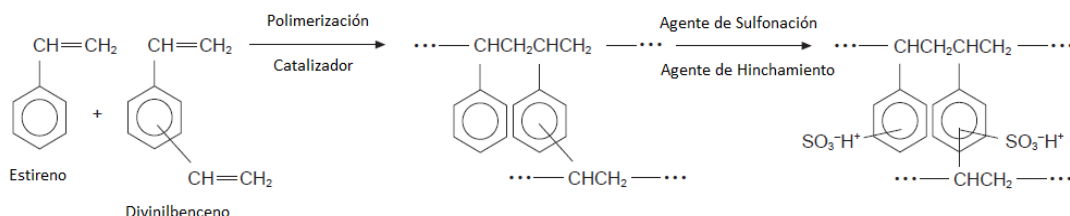


Figura 3-18. Velocidad de hinchamiento en el tiempo del copolímero S-DVB/Hep (0,75) a T=20°C

La Figura presenta los resultados encontrados en el ensayo de hinchamiento, como se observa la velocidad de hinchamiento para los dos solventes mencionados es relativamente rápida llegando al equilibrio en 1,5 horas aproximadamente. Así mismo, se observa que el valor final de hinchamiento que se alcanzó al utilizar 1,2-dicloroetano (170% aproximadamente) es mucho mayor en comparación con el logrado en el caso del ácido acético (90% aproximadamente). Este fenómeno hace que el 1,2-dicloroetano se considere un mejor diluyente para la sulfonación puesto que permite que la estructura porosa del copolímero se encuentre más accesible para las moléculas del agente de sulfonación. Por otro lado, la curva encontrada al utilizar agua como solvente confirma la naturaleza altamente hidrofóbica del material, característica que se modifica con la funcionalización.

EXPERIMENTACIÓN – SECCIÓN II**3.4 Obtención de la resina de intercambio**

Como se ha mencionado anteriormente en el documento la primera etapa en la producción de una resina de intercambio corresponde al proceso de polimerización para la obtención del soporte polimérico, después de lo cual se realiza el proceso de funcionalización como se ilustra en la Figura 3-19. En el caso del copolímero S-DVB un proceso de sulfonación permite obtener una resina de intercambio fuertemente ácida capaz de actuar en todo el intervalo de pH [16]; además, al partir de una estructura macroporosa la reacción es capaz de proceder a bajas temperaturas y concentraciones acidas, sin necesidad de un proceso de hinchamiento previo en solventes [2].



Tomada de Wheaton (2000)

Figura 3-19. Producción de una resina de intercambio catiónico basada en el copolímero estireno-divinilbenceno (S-DVB)

Desde el punto de vista químico, el proceso de sulfonación obedece a una reacción de sustitución electrofílica, en la cual los grupos ácido sulfónico (SO_3H) se incorporan a los anillos aromáticos. La introducción de estos grupos funcionales puede llevarse a cabo utilizando diferentes agentes de sulfonación como el trióxido de azufre (SO_3) o sus derivados (óleum, ácido sulfúrico y algunos derivados halogenados del ácido sulfúrico). En general, la reacción se caracteriza por ser demasiado rápida y altamente exotérmica por lo que es posible afectar o incluso destruir completamente la morfología del material debido a la acción del agente sulfonante o de las condiciones de reacción [17].

A continuación se presentan las condiciones establecidas para llevar a cabo la funcionalización del soporte S-DVB/Hep (0,75), el cual fue seleccionado de acuerdo con los resultados previamente presentados en la etapa de caracterización del material.

3.4.1 Sulfonación

3.4.1.1 Condiciones de Reacción

El segundo paso para la producción de una resina de intercambio catiónico corresponde a la etapa de funcionalización de la matriz polimérica a través de un proceso de sulfonación. Para el desarrollo del presente trabajo, las condiciones de reacción utilizadas fueron propuestas a partir de la información reportada en la literatura (Ver Capítulo 2), y de los aportes (experiencia industrial) y recomendaciones realizadas por el Ingeniero de planta en VASELIN S.A. empresa dedicada a la sulfonación de aceites minerales en Colombia.

De acuerdo con lo anterior se realizaron algunos ensayos preliminares y se fijaron las condiciones de reacción. En primer lugar, se seleccionó 1,2-dicloroetano para realizar el hinchamiento del copolímero a sulfonar y para diluir el agente de sulfonación con el fin de controlar la cinética de reacción y la liberación de calor, además se estableció una relación de 1:10 [$p_{\text{material a sulfonar}}/V_{\text{solvente}}$] para llevar a cabo la reacción [11], [18]. En segundo lugar, se seleccionó óleum como agente de sulfonación y se estableció que se utilizaría en una relación de 1:12 [$p_{\text{material a sulfonar}}/V_{\text{óleum}}$]. Es importante mencionar que se desarrollaron algunas pruebas para determinar la forma más conveniente de realizar la adición del óleum a la mezcla de reacción y se encontró que es necesario utilizar un sistema de adición por goteo. Por otro lado, a partir de los resultados de las pruebas exploratorias se estableció como temperatura de reacción 40°C, ya que este valor permite alcanzar grados de sulfonación (capacidad de intercambio) comparables con los de varios productos comerciales, en tiempos de reacción manejables de acuerdo con el horario de trabajo en las instalaciones de los laboratorios de ingeniería química.

En relación con el proceso de lavado del material para la remoción del ácido remanente en la estructura interna después de la reacción de sulfonación, se evaluaron dos procedimientos diferentes. El primero involucra el lavado con soluciones de ácido sulfúrico diluido y el segundo el lavado con solventes de diferente polaridad (metanol, isopropanol, acetona y agua).

3.4.2 Materiales y métodos

3.4.2.1 Reactivos

Para preparar la mezcla de reacción se utilizó óleum (VASELIN S.A., 20% de SO_3 libre) como agente de sulfonación y 1,2-dicloroetano (Merck, 99%) como diluyente. Para el proceso de lavado se utilizaron ácido sulfúrico (Laboratorios EKOL LTDA, 98%), metanol (EM, 99%), acetona (J.T. Baker, 99,6%), isopropanol (J.T. Baker, 99,9%), y agua desionizada.

3.4.2.2 Metodología

El proceso de funcionalización del copolímero para obtener una resina de intercambio catiónico comprende dos etapas principales: la reacción de sulfonación y el lavado del material para retirar el exceso de ácido al finalizar la reacción. A continuación se presenta la metodología seguida en ambos casos.

▪ **Sulfonación**

Para realizar la sulfonación del copolímero se utilizó el montaje experimental esquematizado en la Figura 3-20, el cual consiste de un reactor en vidrio, enchaquetado, con capacidad de 500 mL, el cual está provisto de un sistema de agitación magnética y está acoplado a un baño termostatado con sistema de calentamiento/enfriamiento, y posee un condensador y una serie de trampas de vapor para evitar fugas de óleum del sistema. Además, se empleó un dosificador en vidrio para la adición del agente de sulfonación.

Por otro lado, para llevar a cabo la reacción una cantidad conocida del copolímero (S-DVB/Hep (0,75)) se sulfonó en una mezcla compuesta por 1,2-dicloroetano (relación 1:12 p/v) y óleum (relación 1:10 p/v), en la cual la adición del agente de sulfonación se realizó mediante goteo (2,5 horas). Al terminar la reacción la resina de intercambio catiónico se lavó para retirar el exceso de ácido.

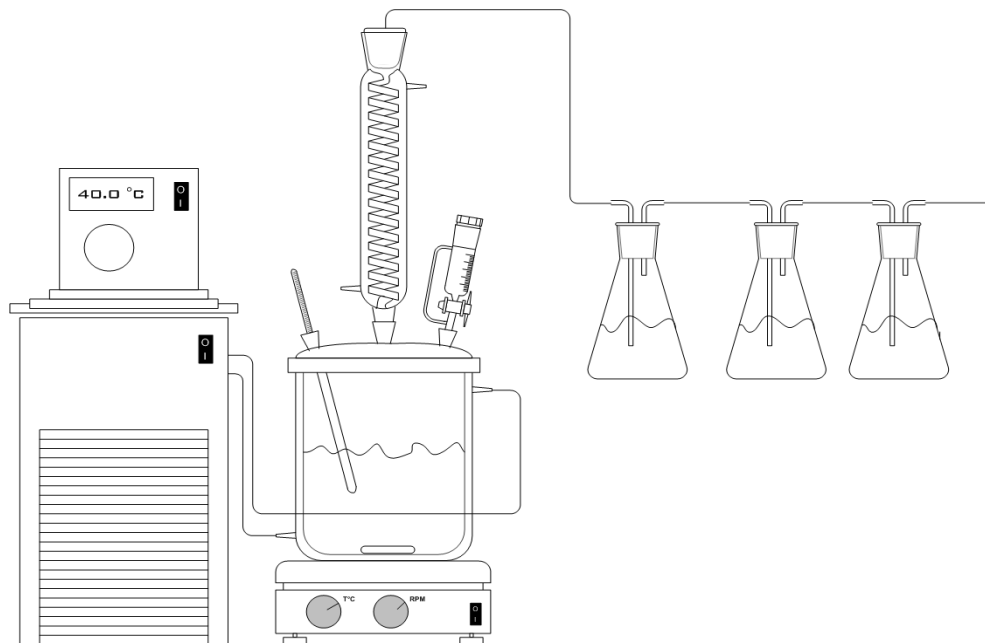


Figura 3-20. Esquema del montaje experimental para el proceso de sulfonación

▪ **Lavado de la resina de intercambio**

El lavado de la resina sulfonada es una etapa clave en el proceso de producción de una resina de intercambio, puesto que dependiendo del procedimiento utilizado es posible romper o destruir por completo la estructura. De acuerdo con la información encontrada en la literatura se plantearon diferentes alternativas para el proceso de lavado. En primer lugar, se utilizaron solventes de diferente polaridad, es decir, se lavó el material con metanol, isopropanol, acetona y agua desionizada respectivamente todos a una temperatura promedio de 4°C. En segundo lugar, se utilizaron soluciones de ácido sulfúrico progresivamente más diluidas (70, 50, 30, 20, 10, 5%p/p) hasta llegar a agua pura, todas a una temperatura promedio de 4°C.

3.5 Caracterización y evaluación de la resina de intercambio

3.5.1 Capacidad de intercambio

Se determinó la capacidad de intercambio de la resina obtenida siguiendo el protocolo establecido en la norma ASTM D2187-94 [19].

3.5.2 Reacción de esterificación

Como una primera aproximación para evaluar el desempeño catalítico de la resina de intercambio catiónico obtenida, se realizó un ensayo cinético tomando como caso base la producción de acetato de isoamilo. Para la reacción de esterificación se utilizaron como condiciones de reacción $T = 95^{\circ}\text{C}$, relación molar alcohol a ácido de 2:1 y 0,2% de catalizador con relación a la masa de reacción. El montaje experimental utilizado se presenta en la Figura 3-21. El seguimiento de la reacción realizó mediante cromatografía de gases.

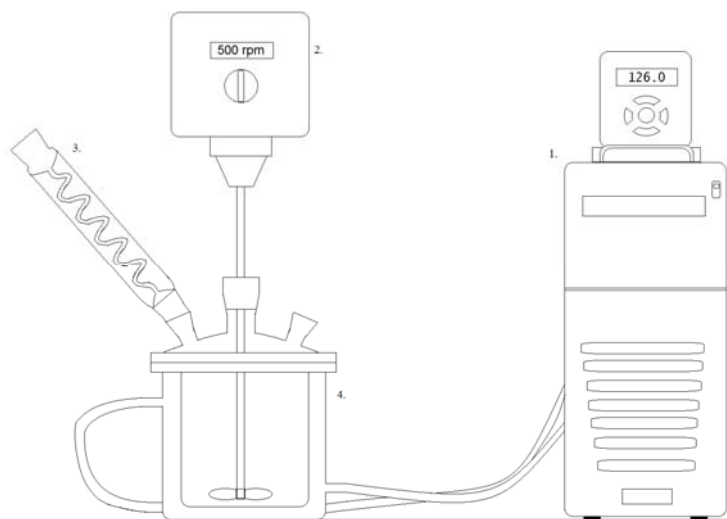


Figura 3-21. Montaje experimental para la determinación del desempeño catalítico de la resina de intercambio obtenida en la producción de acetato de isoamilo

3.6 Resultados y discusión

3.6.1 Sulfonación

Al igual que en la etapa de caracterización fisicoquímica los ensayos de sulfonación se realizaron utilizando monolitos (Ver Figura 3-22a), no obstante, los resultados preliminares mostraron que el espesor de los mismos es un factor decisivo en la efectividad de la reacción. En las primeras corridas experimentales se observó la formación de un perfil radial creciente hacia el interior de cada cilindro, lo que mostró que la sulfonación del material era mucho más efectiva en las zonas más externas del mismo (Ver Figura 3-22b).

Con el fin de disminuir el problema de difusión del óleum hacia el interior del copolímero, se decidió utilizar cilindros con una serie de huecos o canales similares a los que se encuentran en un monolito (Ver Figura 3-22b), esta modificación en el material permitió lograr una sulfonación homogénea con la consecuente reducción en el tiempo de reacción. Así mismo, se realizaron corridas experimentales en las que se varió el diámetro y el número total de canales por cilindro puesto que estos elementos influyen en la resistencia mecánica del material; se encontró que los cilindros con cuatro canales de 2mm aproximadamente de diámetro son los más estables mecánicamente al medio de reacción (menor número de fracturas o material roto).



Figura 3-22. Res (a) intercambio sulfonación (b) material antes y después (c) sulfonación, (b) Perfil radial desarrollado durante la reacción, (c) Monolito sulfonado

Como se mencionó anteriormente, se llevaron a cabo ensayos para evaluar la mejor forma de realizar la adición del agente de sulfonación. El óleum es un agente oxidante fuerte que reacciona muy rápida y exotérmicamente, por lo tanto la forma en que se adicione ayuda a controlar la cinética de reacción. Es así que se realizaron ensayos en los que se adicionó la cantidad calculada desde el inicio de la reacción, otros en los que esta cantidad se repartió en dos porciones iguales y otros en los que se agregó gota a gota. La última alternativa dio los mejores resultados, nuevamente con la menor cantidad de fracturas o de material roto.

Por otro lado, se encontró que además de la configuración geométrica (diámetro y número de canales) y de la forma de adición del agente de sulfonación, es de vital importancia **no** lavar o permitir el contacto del copolímero con agua durante **ninguna** etapa del proceso de síntesis, ya que es posible que algunas moléculas de agua queden adsorbidas físicamente sobre la superficie a pesar del proceso de secado, de forma que al realizar la sulfonación se producen una serie de pequeñas “explosiones” al interior del

material debido al contacto del óleum con el agua (reacción altamente exotérmica) con la subsecuente ruptura de la estructura.

En la Tabla 3-6 se presentan los resultados relacionados con la capacidad de intercambio medida para algunas de las resinas producidas y en la Tabla 3-7 se muestra una comparación de las características de la resina obtenida en el presente trabajo con las de algunos productos comerciales. Se observa que tanto la capacidad de intercambio como el área superficial de nuestro producto son similares a los valores manejados en productos reconocidos comercialmente.

Tabla 3-6. Resultados del proceso de sulfonación

Agente de hinchamiento	Temperatura	Tiempo	Capacidad de Intercambio
	[°C]	[h]	[meq/g _{resina seaca}]
1,2-dicloroetano	35	63	4,6
-	40	17	4,7
-	40	8	4,3
-	40	3	3,1

Tabla 3-7. Comparación de características de la resina producida y productos comerciales

Resina de Intercambio	Área superficial	Capacidad de intercambio	Productor
	[m ² /g]	[meg/g]	
Purolite CT 175	20 – 40	4,9	Lanxess
Amberlyst 35	50	≥ 5	Rohm & Hass
Amberlyst 70	53	≤ 4,7	Rohm & Hass
Resina n _{un} *	50	4,3 – 4,7	Universidad Nacional

*Resina basada en el copolímero S-DVB/Hep (0,75) sulfonado

3.6.2 Lavado

Los ensayos realizados muestran que el lavado del copolímero sulfonado puede considerarse una de las etapas de producción más complejas a nivel experimental. Con el primer procedimiento planteado, es decir, lavado con metanol, isopropanol, acetona y

agua frías (4°C aproximadamente) no fue posible evitar la ruptura del material, en todos los intentos se observó la aparición de una serie de “grietas” o fisuras en la superficie más externa de la resina, las cuales aumentaron de tamaño progresivamente durante el lavado hasta la falla o fractura del material. En el caso del lavado con las soluciones de ácido sulfúrico diluidas, el proceso fue mucho más exitoso a pesar de que el tiempo de contacto es realmente extenso (10 días aproximadamente). El material obtenido después de la sulfonación se colocó en contacto con la primera solución de ácido sulfúrico la cual se mantuvo fría mediante la ayuda de un baño de hielo externo, la solución se agito suavemente durante varias horas, después la resina se mantuvo en contacto con la siguiente solución ácida y se repitió el procedimiento, el lavado finalizó cuando fue posible lavar con agua desionizada.

En la Figura 3-23 se muestra el producto final obtenido que puede ser utilizado como empaque al interior de una columna de destilación reactiva.



Figura 3-23. Resina de intercambio catiónico n_{un}

3.6.3 Esterificación

Teniendo en cuenta que la aplicación a futuro del empaque producido en este trabajo es actuar como interno en una columna de destilación reactiva es importante identificar el desempeño catalítico del mismo, es así que se realizaron algunos experimentos cinéticos en un reactor *batch* para producir acetato de isoamilo. La Figura 3-24 muestra los resultados obtenidos al realizar corridas experimentales bajo las mismas condiciones sin emplear catalizador y utilizando una resina de intercambio catiónico comercial (Amberlyst 70) y la resina obtenida (copolímero S-DVB/Hep(0,75) sulfonado).

Como se observa al realizar la corrida sin utilizar catalizador el sistema no alcanzó el equilibrio para el tiempo de reacción estudiado (300 minutos aproximadamente), en este caso la conversión del sistema a acetato de isoamilo fue cercana al 20%. Por el contrario,

es claro que al utilizar la resina comercial se alcanza el equilibrio rápidamente llegando a una conversión de aproximadamente el 70% en 110 minutos, así mismo, la curva que describe el avance de la reacción en este caso muestra una pendiente bastante inclinada que evidencia una alta velocidad de reacción inicial. Por otro lado, resulta interesante el comportamiento obtenido con la resina o empaque (monolito) producido, en este caso se utilizaron trozos del monolito de aproximadamente 0,7 mm lo que implica un tamaño de partícula muy superior al de la resina *Amberlyst 70* (0,3 mm). En este caso se observa que la velocidad inicial de reacción no fue tan rápida posiblemente debido a problemas de difusión intrapartícula, no obstante el sistema alcanzó el equilibrio hacia los 350 minutos.

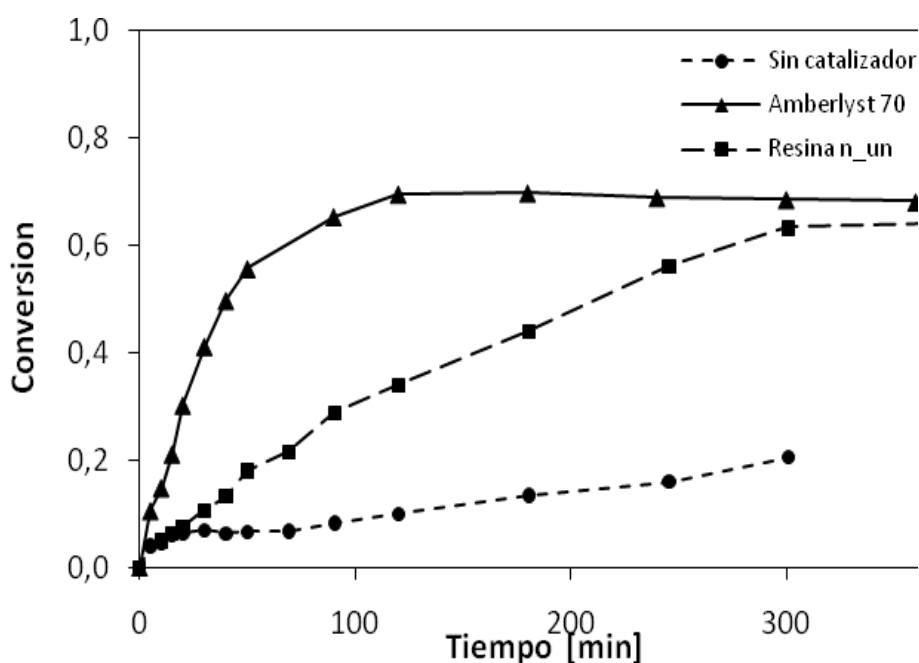


Figura 3-24. Conversión en el tiempo en ensayos de esterificación para producción de acetato de isoamilo

Lo anterior muestra que en el momento en que se pensara en utilizar el empaque para una operación de destilación reactiva sería necesario tener en cuenta que se requiere de un tiempo de residencia un poco mayor que con productos comerciales, sin embargo, sería posible llevar a cabo tal operación.

3.7 Referencias

1. Alexandratos, S.D., *Ion-Exchange Resins: A Retrospective from Industrial and Engineering Chemistry Research*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009. **48**: p. 388-298.
2. Abrams, I.M., Milk, John R. , *A history of the origin and development of macroporous ion-exchange resins*. Reactive & Functional Polymers 1997. **35**: p. 7 - 22.
3. Kiatkamjornwong, S., et al., *Kinetic studies on styrene-divinylbenzene copolymerization by suspension technique*. Journal of applied polymer science, 2001. **82**(6): p. 1521-1540.
4. Howdle, S.M., et al., *Reversibly collapsible macroporous poly(styrene-divinylbenzene) resins*. Polymer, 2000. **41**(19): p. 7273-7277.
5. Santora, B.P. and M.R. Gagné, *Porogenn and Cross-Linking Effects on the Surface Area, Pore Volume Distribution, and Morfology of Macroporous Polymers Obtained by Bulk Polimerization*. Macromolecules, 2001. **34**: p. 658-661.
6. Deleuzel, H., X. Schultze, and D.C. Sherrington, *Porosity analysis of some poly(styrene/divinylbenzene)beads by nitrogen sorption and mercury intrusion porosimetry*. Polymer Bulletin, 2000. **44**: p. 179-186.
7. Gupta, D.C., A.G. Beldar, and R. Tank, *Suspension Copolymerization of Styrene and Divinylbenzene: Formation of Beads*. Journal of Applied Polymer Science,, 2006. **101**: p. 3559-3563.
8. Taylor, R.K., Harry., *The ChemSep Book*, in *Miscellaneous Technical Matters*, B.o. Demand, Editor. 2000.
9. Barton, A.F.M., *CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*. 1991: Taylor & Francis.
10. Sherrington, D.C., *Preparation, structure and morphology of polymer supports*. 1998, ChemComm.
11. Coutinho, F.M.B., R.R. Souza, and A.S. Gomes, *Synthesis, characterization and evaluation of sulfonic resins as catalysts*. European Polymer Journal, 2004. **40**(7): p. 1525-1532.
12. Haas, R., *ABERLYST 35DRY Industrial Grade Acidic Catalyst*, in *Technical Data Sheet*, R.H. Company, Editor. 2003.
13. Haas, R., *ABERLYST 70DRY High Temperature Strongly Acidic Catalyst*, in *Technical Data Sheet*, R.H. Company, Editor. 2005.
14. D. Callister, W., *Materials Science and Engineering An Introduction*. 2007, New York, USA: John Wiley & Sons, Inc.
15. Gere, J. and B. Goodno, *Mecánica de Materiales* 2009: Cengage Learning Editores.
16. Wheaton, R.M. and L.J. Lefevre, *DOWEX Ion Exchange Resins: Fundamentals of Ion Exchange*. 2000, The Dow Chemical Company: Midland, USA.

17. Foster, N.C., *Sulfonation and Sulfation Processes*. 1997, Chemithon.
18. Oliveira, A.J.B., et al., *How to maintain the morphology of styrene-divinylbenzene copolymer beads during the sulfonation reaction*. Materials Letters, 2005. **59**(8-9): p. 1089-1094.
19. ASTM, I., *Standard Test Methods for Physical and Chemical Properties of Particulate Ion-Exchange Resins*. 2009.

4. Conclusiones y recomendaciones

En esta investigación se llevó a cabo la síntesis, caracterización y evaluación de una resina de intercambio catiónico con forma de empaque para una columna de destilación reactiva. Específicamente, se sintetizaron dos empaques de diferente geometría: el primero corresponde a una estructura tipo monolito (cilindro con perforaciones) y el segundo corresponde a un empaque estructurado (lámina corrugada).

Para la obtención de las resinas/empaques mencionados se realizó la síntesis de un copolímero basado en el sistema estireno-divinilbenceno (S-DVB), el cual funcionalizó a partir de un proceso de sulfonación con óleum. Durante la etapa de preparación del copolímero se estudio la influencia del tipo y cantidad de solvente utilizado en la mezcla de reacción manteniendo constantes las demás condiciones de reacción (temperatura, tiempo, grado de entrecruzamiento y concentración de iniciador). Así mismo, se desarrolló una primera etapa de caracterización de los diferentes copolímeros obtenidos y en cada caso se determinó área superficial, distribución de tamaño de poro, morfología, estabilidad mecánica, estabilidad química, y velocidad de hinchamiento.

En relación con el proceso de polimerización, se encontró un comportamiento similar en los valores de área superficial para los materiales obtenidos al utilizar concentraciones medias y altas ($r=0,75/1$ y $r=1/1$) de n-heptano, 2-etilhexanol y éter de petróleo como diluyentes de la mezcla de reacción. En todos los casos, se obtuvieron valores cercanos a $50 \text{ m}^2/\text{g}$. Así mismo, se encontró que al incrementar la cantidad de diluyente en la mezcla de reacción de concentraciones bajas a medias ($r=0,5/1$ a $r=0,75/1$), el área superficial de los copolímeros aumenta en forma significativa pasando de valores

cercanos a 2 m²/g a valores de 50 m²/g, lo cual evidencia un cambio importante en la estructura interna de los copolímeros.

A partir de la observación de las características superficiales de los copolímeros mencionados mediante análisis SEM, se encontró un cambio importante en la estructura con el incremento en la concentración de diluyente en la mezcla de reacción. Es así que para concentraciones bajas ($r=0,5/1$) de diluyente se observaron materiales formados por una especie de fibras lisas y planas, mientras que para concentraciones medias y altas ($r=0,75/1$ y $r=1/1$) se observaron materiales formados por una especie de granos finos.

Por otro lado, se observó que independientemente del diluyente utilizado, la resistencia mecánica (resistencia a la compresión) de los copolímeros cambia notablemente con el incremento en la concentración. Al examinar los resultados de las curvas de esfuerzo-deformación en conjunto con los resultados para el área superficial se encontró que los copolímeros sintetizados con una relación media de diluyente ($r=0,75/1$) son los mejores candidatos para el proceso de funcionalización. Más específicamente, se estableció que la síntesis de un copolímero S-DVB utilizando n-heptano como diluyente en una proporción de 1/0,75 v/v permite obtener un área superficial de aproximadamente 50m²/g, similar a la de productos comerciales, como es el caso de la resina *Amberlyst-35*, además, esta formulación mostró los mejores resultados en cuanto a resistencia a la compresión.

Por otra parte, la activación del copolímero S-DVB para la obtención de la resina de intercambio se realizó mediante un proceso de sulfonación con óleum. Durante la etapa de funcionalización se realizaron algunos ensayos para determinar la forma de adición del agente de sulfonación al medio de reacción y la forma de remoción del mismo después de la sulfonación, así como la temperatura de reacción. La caracterización de la resina obtenida se llevó a cabo mediante la determinación de la capacidad de intercambio.

Se encontró que la sulfonación del copolímero S-DBV sintetizado con n-heptano por un periodo de tiempo entre 8 – 17 horas a una temperatura de 40°C permite obtener un producto con una capacidad de intercambio que varía entre 4,3 - 4,7 meq/g_{resina_seca} lo

que es comparable con productos comerciales como es el caso de la resina *Amberlyst-70*. Así mismo, se evaluó el desempeño catalítico de la resina/empaque obtenido mediante la reacción de esterificación entre ácido acético y alcohol isoamílico para producir acetato de isoamilo. Los resultados obtenidos muestran que la resina producida presenta actividad catalítica, pues logra la disminución del tiempo de reacción para alcanzar la condición de equilibrio.

A partir de los resultados obtenidos en esta investigación surgen algunas recomendaciones y observaciones generales que buscan motivar y continuar la investigación en el campo de los internos catalíticos para columnas de destilación reactiva.

En primer lugar, para completar la caracterización de la resina de intercambio producida en forma de monolito (cilindro con perforaciones) se recomienda realizar pruebas de esfuerzo mecánico, con el fin de identificar como varía la resistencia a la compresión después del proceso de sulfonación. Así mismo, se recomienda realizar experimentos cinéticos utilizando el empaque como interno en una columna de destilación reactiva (escala laboratorio o banco) con el fin de determinar el desempeño real en este tipo de operación. Por otro lado, se recomienda utilizar las condiciones de reacción establecidas en el proceso de sulfonación para realizar la funcionalización de los copolímeros obtenidos en forma de empaque estructurado (láminas corrugadas).

El trabajo realizado hasta el momento en relación con la síntesis del copolímero basado en el sistema S-DVB representa el primer gran avance para afrontar la síntesis de este tipo de material bajo un esquema no tradicional, es decir utilizando un proceso de polimerización en masa y no en suspensión. Los resultados obtenidos en esta investigación constituyen la base para el desarrollo a futuro de estudios mucho más extensos que determinen la influencia de las diferentes condiciones de reacción (temperatura, tiempo, grado de entrecruzamiento y concentración de iniciador) en las características finales del copolímero producido. Igualmente, es importante mencionar que durante el desarrollo del trabajo experimental se encontraron una serie fenómenos/problemas que no pueden ser previstos en la teoría y cuya solución constituye información invaluable para reducir el tiempo de experimentación con miras a

para desarrollar y producir, en un futuro cercano, empaques con mejores características geométricas, que aseguren un buen desempeño en reacción y separación.

Esta tesis de maestría puede considerarse como el primer intento desarrollado en la Universidad Nacional de Colombia para entrar en la investigación en internos catalíticamente activos, que constituye uno de los campos de acción en la tecnología de destilación reactiva en el cual aún existen cosas por explorar.

